АКАДЕМИЯ Н[illegible] СССР

ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ [illegible]

# РЕФЕРАТИ[illegible]НЫЙ ЖУР[illegible]

Khim

## ХИМ[illegible]

РЕФЕР[illegible]

91307—3[illegible]

*

№ 1[illegible] 19[illegible]

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАД[illegible] НАУК СССР

МОСК[illegible]

**РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ**

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский*

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ: *Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, К. С. Топчиев, Н. А. Фукс*

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Е. А. Терентьева*


---

# СОДЕРЖАНИЕ



---


Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-Б

**REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA**



---

# CONTENTS



---

**Editorial Office: Moscow, D-219, Baltijsky poselok, 42-B**

Р

Реф

М

31307.
мыш
ских
рени
хозяі
ЦК І
Поста
варища
31308.
мыш
ских
ния
зяйст
(1958
1958,
Докла
31309.
ской
vēstis
К 40-
revол
31310.
К 40-
ческой
ский
В. А.,
31311.
40 ле
жир.
31312.
комби
насп
№ 12,
31313.
за год
Масло
31314.
го заво
1957, Л
Очерк
31315.
маш
К 40-л
революц
пром-сти

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ

Рефераты 31307—34997 № 10 25 мая 1958 г.


# I

(Рефераты 31307—32312)

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

### МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

31307. **Об ускорении развития химической промышленности и особенно производства синтетических материалов и изделий из них для удовлетворения потребностей населения и нужд народного хозяйства.** Материалы майского (1958 г.) Пленума ЦК КПСС. М., Госполитиздат, 1958, стр. 5—12

Постановление Пленума ЦК КПСС по докладу товарища Н. С. Хрущева, принятое 7 мая 1958 г.

31308. **Об ускорении развития химической промышленности и особенно производства синтетических материалов и изделий из них для удовлетворения потребностей населения и нужд народного хозяйства. Хрущев Н. С.,** Материалы майского (1958 г.) Пленума ЦК КПСС. М., Госполитиздат, 1958, стр. 13—62

Доклад на Пленуме ЦК КПСС 6 мая 1958 г.

31309. **Очерк развития химии древесины в Латвийской ССР. Одинцов П. Н.,** LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 11, 53—64

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Библ. 92 назв.

31310. **Харьковский фармацевтический институт. К 40-й годовщине Великой Октябрьской социалистической революции. Борисюк Ю. Г., Казарновский Л. С., Красовский Н. П., Семинько В. А.,** Аптечн. дело, 1957, 6, № 6, 10—13

31311. **[Парфюмерная] Фабрика «Новая заря» за 40 лет Советской власти. Балан И. З.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 12, 4—6

31312. **Алексеевский эфиромаслоэкстракционный комбинат накануне 40-й годовщины Октября. Танасиенко Ф. С.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 12, 9—10

31313. **Развитие Андижанского масложиркомбината за годы Советской власти. Ивашиненко К. П.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 12, 7—8

31314. **50-летие Миллеровского маслоэкстракционного завода. Потемкин В. В.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 12, 13—14

Очерк развития з-да за годы Советской власти.

31315. **Растет мясоконсервное производство. Бармаш А.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 5, 11—12

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Краткий очерк развития мясоконсервной пром-сти СССР. Д. Т.

31316. **Орденоносный мясокомбинат. Геворгян Б.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 5, 13—16

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Краткий очерк технич. развития Московского ордена Ленина мясокомбината им. Микояна.

31317. **Московский ордена Ленина пищевой комбинат имени А. И. Микояна. Уварова Т. В., Салдунова В. М., Корф Я. А.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 11, 13—17

Краткий очерк технич. развития. Д. Т.

31318. **Резиновая промышленность в первые годы Советской власти. Иванов А. А.,** Каучук и резина, 1957, № 11, 36—38

31319. **Из истории Ярославского резино-асбестового комбината. Ершов В. Е.,** Каучук и резина, 1957, № 11, 34—35

31320. **Древние бронзы Китая. Каштанов Л. И., Патушинская А. А., Байчорова Р. Я.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 529—530

Приводятся результаты анализов бронз и обсуждается развитие техники изготовления зеркал. Д. Т.

31321. **Сто лет польской цементной промышленности. Корнгут** (Sto lat polskiego przemysłu cementowego. **Korngut Józef**), Przegl. techn., 1957, 78, № 8, 274—276 (польск.)

31322. **Из истории научных встреч и сотрудничества немецких и русских химиков в XVIII столетии. Фигуровский Н. А.** (Aus der Geschichte wissenschaftlicher Begegnung und Zusammenarbeit deutscher und russischer Chemiker in 18. Jahrhundert. **Figurovskij N. A.**), Wiss. Ann., 1957, 6, № 10, 674—685 (нем.)

31323. **Что понимали под «химическим строением» русские химики — предшественники А. М. Бутлерова? Быков Г. В.,** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 4. М., АН СССР, 1957, 179—181

Обсуждаются взгляды Г. И. Гесса, А. И. Ходнева, Н. Н. Соколова, Д. И. Менделеева. Опровергается указание (РЖХим, 1955, 22977), что термин «хим. строение» имеется в магист. диссертации Н. Н. Бекетова.

31324. **Развитие химии металло-органических соединений в Узбекистане. Манулкин З. М.,** УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 73—78 (рез. узб.)

Краткий обзор. Библ. 37 назв. Д. Т.

31325. **Развитие химии гетероциклических соединений и алкалоидов в России. Мусабеков Ю. С.,** Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1957, 2, 211—234
Исторический очерк (от начала XIX в. до нашего времени). Использованы некоторые архивные материалы (письма А. М. Бутлерова к В. В. Марковникову и А. Е. Чичибабина к А. Е. Фаворскому). Приведены 2 фото А. Е. Чичибабина. Библ. 64 назв. Д. Т.

31326. **Первая радиологическая лаборатория в России. Зайцева Л. Л.,** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1957, 19, 197—218
Подробный очерк возникновения (1910 г.) и деятельности радиологич. лаборатории при Хим. отделе Одесского отделения Русского технич. об-ва (организатор и руководитель Е. С. Бурксер, см. РЖХим, 1957, 73580). Использованы архивные материалы. Библ. 73 назв.

31327. **О научных связях русских и румынских химиков. Симионеску Кристофор, Калистру Константин.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 4. М., АН СССР, 1957, 172—178
Приводятся сведения, характеризующие взаимоотношения и сотрудничество ученых-химиков (Д. И. Менделеев, В. В. Марковников, П. Пони, К. Истрати) и научных обществ. Д. Т.

31328. **Товий Егорович Ловиц (К двухсотлетию со дня рождения, 1757—1957). Фигуровский Н. А.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2766—2770

31329. **Возникновение квантовой теории атома (Модель атома Резерфорда — Бора). Полак Л. С.,** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1957, 19, 431—449
Рассмотрено в хронологич. и логич. последовательности развитие работ в области теории атома, начиная с модели В. Томсона (Кельвина) 1902 г., завершившееся теорией, предложенной в 1913 г. Н. Бором. Библ. 45 назв. Д. Т.

31330. **Памяти Пьера Кюри. Несмеянов А. Н.,** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1957, 19, 7—9
Вступительное слово на заседании, посвященном 50-летию со дня смерти П. Кюри (Москва, 19 апр. 1956 г.). Д. Т.

31331. **Жизнь и творчество Пьера Кюри. Старосельская-Никитина О. А.,** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1957, 19, 13—69
Библ. 123 назв. Д. Т.

31332. **Нобелевская речь, произнесенная Пьером Кюри в Стокгольме 6 июня 1905 г. перед Академией наук. [Кюри П.]** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1957, 19, 161—169; 158—160
Перевод (по тексту издания «Les Prix Nobel 1903—1904») снабжен примечаниями, содержащими, в частности: 1) биографич. данные о Марии Кюри, помещенные в отчете о присуждении Нобелевской премии; 2) выписки из протоколов Петербургской АН 1907 г. в связи с избранием М. Кюри чл.-корр. АН; 3) отзыв Н. Н. Бекетова, представившего ее кандидатуру; 4) благодарственное письмо М. Кюри (по архивным материалам). На стр. 158—160 приведено фото и русский перевод нобелевского диплома П. и М. Кюри.

31333. **Лабораторные записные книжки периода открытия полония и радия. Жолио-Кюри И.** (Les carnets de laboratoire de la découverte du polonium et du radium. Joliot-Curie Irene), Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1957, 19, 97—114 (франц.); 115—135 (русск.)
Публикация, помещенная в книге М. Кюри (РЖФиз, 1956, 33566) в виде приложения на стр. 103—123. Русский перевод и примеч. к нему О. А. Старосельской-Никитиной под ред. С. А. Погодина. Д. Т.

31334. **О новом свойстве материи, называемом радиоактивностью. Беккерель Анри.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1957, 19, 139—157; 136—138
Речь (нобелевский доклад), произнесенная в Стокгольме 11 декабря 1903 г. Перевод (по тексту издания «Les Prix Nobel 1903—1904») снабжен примечаниями, содержащими, в частности, биографич. данные из отчета о присуждении Нобелевской премии, сообщенные самим А. Беккерелем. На стр. 136—138 приведены фото и русский перевод нобелевского диплома А. Беккереля. Д. Т.

31335. **Исследование Ю. В. Лермонтовой в области пиролиза нефти. Мусабеков Ю. С., Вороненков В. В.,** Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1957, 2, 235—247
Ю. В. Лермонтова (1846—1919) — одна из первых женщин-химиков в России. Краткая биография; портрет. Очерк работы по пиролизу нефти, выполненной в лаборатории В. В. Марковникова в Московском ун-те в 1881—1882 гг. Библ. 27 назв. Д. Т.

31336. **Роль профессора П. П. Орлова в изучении радиоактивности природных объектов Сибири и Алтая. Зайцева Л. Л., Фигуровский Н. А.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 4. М., АН СССР, 1957, 63—71
П. П. Орлов (1859—1937) — проф. Томского ун-та; приведен портрет. Использованы архивные материалы. Библ. 25 назв. Д. Т.

31337. **Исследования акад. С. С. Наметкина в области химии и переработки нефти. (К 80-летию со дня рождения). Сергиенко С. Р.,** Тр. Ин-та нефти. АН СССР, 1957, 10, 5—15

31338. **Карл Фридрих Бонхёффер. Йост** (Karl Friedrich Bonhoeffer. Jost W.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 24, 625—626 (нем.)
Некролог. См. также РЖХим, 1957, 70802; 1958, 6.

31339. **Антон Скрабал. Некролог. Шмид. Список публикаций проф. Антона Скрабала.** (Anton Skrabal. (Nachruf). Schmid Hermann.— Verzeichnis der Veröffentlichungen von Prof. Dr Anton Skrabal), Österr. Chem.-Ztg, 1957, 58, № 23-24, 285—289 (нем.)
См. также РЖХим, 1957, 43603. Д. Т.

31340. **Осип Маркович Аншелес. Франк-Каменецкий В. А., Татарский В. Б.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 6, 736—743
Некролог проф. О. М. Аншелеса (1885—1957), крупного кристаллографа и кристаллохимика, зав. кафедрой кристаллографии Ленинградского ун-та. Приведен список научных трудов. Д. Т.

31341. **Памяти Осипа Марковича Аншелеса. Франк-Каменецкий В. А.,** Кристаллография, 1957, 2, № 6, 719—721

31342. **Ирвинг Ленгмюр (1881—1957). Некролог. Пароди** (Notice sur Irwing Langmuir (1881—1957), Correspondant pour les Divisions des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie. Parodi Hippolyte), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 18, 1481—1482 (франц.)

31343. **Кончина крупного американского физикохимика** (Zgon wielkiego fizykochemika amerykańskiego. J. H.), Problemy, 1957, 13, № 11, 831—832 (польск.)
Некролог И. Ленгмюра (1881—1957). Д. Т.

31344. **Е. Ф. Гросс (К 60-летию со дня рождения).—** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 6, 674
Профессор Е. Ф. Гросс (род. 1897) — чл.-корр. АН СССР, зав. кафедрой молек. физики Ленингр. ун-та и лабораторией физ.-технич. ин-та АН СССР, крупный специалист в области спектроскопии тв. тела.

31345. **60-летие со дня рождения академика Рудольфа Лукеша. Шорм. Список публикаций академика профессора Р. Лукеша. Шантавый** (The six-

tieth birthday of academician Rudolf Luceš. Šorm F.— Index of communications by the academician professor Dr R. Lukeš. Šantavý F.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, i—viii*(англ.)
См. также РЖХим, 1957, 62805, 73583. Д. Т.

31346. **Фридрих Панет. Ган** (Frierdich A. Paneth. Hahn Otto), Z. Elektrochem., **61**, № 9, 1121-1122 (нем.)
См. также РЖХим, 1958, 13. Д. Т.

31347. **Лауреат Нобелевской премии по химии Александр Тодд. Эркама** (Kemian Nobelin — palkinto sir Alexander Toddille. Erkama Jorma), Suomen kem., 1957, **30**, № 12, A246—A248 (финск.)
См. также РЖХим, 1958, 27519. Д. Т.

31348. **Краткий обзор научно-исследовательских работ Химического факультета Латвийского Государственного Университета за период с 1944 по 1957 г.** Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, 15, 187—224
Отмечены работы кафедр неорганич. и аналитич. химии, органич. химии, физич. химии, технологии силикатов, общей хим. технологии и быв. фармацевтич. отделения (до 1951 г.). Приведен список научных публикаций, 234 назв. Д. Т.

31349. **Из деятельности и достижений химико-фармацевтического научно-исследовательского института [Румыния]. Хаваш** (Din activitatea şi realizările Institutului de cercetări chimico-farmaceutice. Havaş Gh.), Rev. chim., 1957, **8**, № 9, 563—565 (рум.)

31350. **О проведении лабораторных занятий по качественному анализу на основе безсероводородного метода. Платаш И. Т., Фельдман А. Е.** (Про проведення лабораторних занять з якісного аналізу безсірководневим методом. Платаш І. Т., Фельдман О. Е.), Наук. зап. Херсоньск. держ. пед. ін-т, 1956, вип. 7, 121—177 (укр.)
На основе трехлетнего опыта на естественном фак-те пед. ин-та приводится подробная методич. разработка по бессероводородному (кислотно-щелочному) полумикрометоду. Д. Т.

31351. **Термическая переработка древесины. Угрюмов П. Г.**, Химия в школе, 1957, № 3, 3—13
Статья для школьных учителей химии. Д. Т.

31352. **Преподавание химии в нашем классе. Сербулов Н. К.** (Таълим додани фанни химия дар мактабамон. Сербулов Н. К.), Мактаби советн, 1957, № 5, 52—56 (тадж.)

31353. **Проведение практических занятий на уроках химии. Бурхонова М.** (Химия дарсларида амалий машғулотлар ўтказиш. Бурхонова М.), Совет мактаби, 1957, № 4, 37—41 (узб.)

31354. **Экзамен по химии. Бадалбоев М., Рахмонов А.** (Имтиҳони фанни химия. Бадалбоев М., Раҳмонов А.), Мактаби советн, 1957, № 4, 35—39 (тадж.)

---

31355 К. **Основные пути развития общей, неорганической и физической химии на Украине. (XIX ст. и первая половина XX ст.). Турченко Я. И.** Киев, Киевск. ун-т, 1957, 434 стр., 15 р. 65 к.

31356 К. **Керамическая мануфактура г. Тыргу-Жиу. 1832—1863 гг. Дикулеску** (O manufactură de ceramică la Tîrgu-Jiu. 1832—1863. Diculescu Vladimir Gh. I. P. 1. Bucureşti, 1956, 107 p., il., 3 lei) (рум.)

31357 К. **Вопросы преподавания химии в школе. 9.** Тбилиси, 1956 (груз.)
Содержание (цифры указывают №№ страниц оригинала): 1) Изучение периодической системы элементов в курсе химии средней школы. Гиоргадзе Э. (3—25). 2) Экспериментальная демонстрация валентности элементов в VIII классе. Костава И. (26—33). 3) Производственная экскурсия на пивоваренный завод. Гегучадзе В. (34—59). 4) Проведение производственной экскурсии на Кутаисский литопоновый завод. Сулава Э. (60—77). 5) Изучение темы «Растворы» в рамках политехнического обучения. Чочуа Т. (78—90). 6) Изучение естественных и искусственных удобрений в X классе. Берулава Н. (91—108). 7) Ознакомление с некоторыми вопросами сельскохозяйственного производства в курсе химии. Цагарейшвили Ш. (109—123). 8) Высококачественное приготовление уроков по химии. Гиоргадзе Э. (124—142). 9) Александр Клдиашвили (1873—1905) (К пятидесятилетию со дня смерти). Гегучадзе В. (143—148). 10) Названия химических элементов.— (149—153). 11) Методические журналы и сборники на грузинском и русском языках. [Библиография] (154—157 груз.; 157—160 русск.). Д. Т.

31358 К. **Учебник общей химии. [Для химических специальностей вузов]. Некрасов Б. В.** М., Госхимиздат, 1957, 486 стр., илл., 12 р.

---

**См. также:** Опред. понятий 31359. Новые минералы 32053—32055. Период. система 31365, 31375, 31641. Классификация: метеориты 32018; угли 33728, 33729; винные дрожжи 34152. Систематика углеводородов 32354. Номенклатура: неорг. химия 31945. История: электронная микроскопия 32263; химия и хим. пром-сть Канады 32668; хим. источники тока 33130. Институты: углепереработка 33757; виноделие 34147; пищ. технология 34194; целл.-бум. произ-во 34604. Конференции: кристаллофосфоры 31601; радиоизотопы 31620; неорг. химия 31946; сточные воды 32898, 32963; осах. древесины 33988; технол. пищ. продуктов 34195; лакокрас. произ-во 34435; хим. волокна 34560; структура белков и ферментов 11917Бх. Преподавание: кинет. теория газов 31604; лабор. оборуд. 32300; подготовка химиков 32664. Уч. лит-ра: физ. химия 31361, 31362; электрохимия 31897; неорг. химия 32013, 32014; комплексн. соед. 32016; проц. и аппар. хим. техн. 32761; технол. жиров 34060, 34061; хлебопечение и кондит. произ-во 34318; текст. химия 34593; кожев. произ-во 34834; биол. химия 11893Бх. Документация: ат. ядро 31363. Примен. сч.-реш. устройств 32135, 32784

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

31359. **О различиях между понятиями электровалентности и числа окисления. Валенси** (On the distinctions between the concepts of electrovalency and of oxidation number. Valensi G.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 59—65. Discuss. 66 (англ.)
Автор предлагает систему определений понятий: «валентность элемента», «электровалентность группы», «ковалентность», «таутомерия», «изомерия», «число окисления», для принятия ее в будущем комиссией Международного союза чистой и прикладной химии. И. Слоним

**31360. Приближения непрерывными дробями к рядам теории возмущений Бриллюэна-Вигнера. Янг, Биденхарн, Финберг** (Continued fraction approximants to the Brillouin-Wigner perturbation series. Young R. C., Biedenharn L. C., Feenberg E.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 6, 1151—1155 (англ.)

Устанавливается связь между видоизмененной теорией возмущений Голдхаммера и Финберга (РЖФиз, 1956, 33739) и рядом обычной теории возмущений Бриллюэна-Вигнера. Показано, что значения энергии, полученные по модифицированной теории возмущений, являются приближениями к непрерывным дробям, представляющим значения энергии, полученным по ф-лам обычной теории возмущений. Доказана инвариантность ф-л для энергии модифицированной теории возмущений по отношению к так называемому μ-преобразованию (РЖХим, 1957, 7120). Б. Новожилов

---

**31361 К. Физическая химия. Изд. 3-е. Мур** (Physical chemistry. 3rd ed. Moore Walter John. London, Longmans, Green, 1957, XII, 641 pp., ill., 30 sh.) (англ.)

**31362 К. Курс неорганической и физической химии. Изд. 7-е. Прескотт** (Intermediate chemistry: inorganic and physical. 7th ed. Prescott Frederick. London, Univ. Tutorial Press, 1957, VIII, 828 pp., ill., 23 sh.) (англ.)

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

**31363. Литература, посвященная исследованиям в области атомного ядра. Вейгель** (Die Literatur auf dem Gebiet der Kernforschung. Weigel F.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 23, 747—753 (нем.)

Автор приводит подробную информацию о периодич. и повторяющихся изданиях, посвященных исследованиям в области атомного ядра, а также применениям атомной энергии. Указаны издательства, издающие книги по указанным выше вопросам. Издания классифицируются по степени секретности и распространенности. Г. Соколик

**31364. Сверхтонкая структура $K^{39}$ в $4P$-состоянии. Бак, Раби** (Hyperfine structure of $K^{39}$ in the $4P$ state. Buck P., Rabi I. I.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 5, 1291—1294 (англ.)

Методом магнитного резонанса в атомном пучке исследовалась сверхтонкая структура $4P$-состояния $K^{39}$. Резонансная частота $57{,}7 \pm 0{,}6$ *Мгц* приписана переходу $F = 2 \leftrightarrow F = 1$ ($4P_{1/2}$-состояние). Постоянная магнитного взаимодействия $a_{1/2} = 28{,}85 \pm 0{,}3$ *Мгц*. Из независимых экспериментов найдено, что $a_{3/2} = 5{,}70 \pm 0{,}27$ *Мгц*. Резонансная частота, соответствующая переходу $F = 3 \leftrightarrow F = 2$ ($4P_{3/2}$-состояние), равна $20{,}1 \pm 0{,}4$ *Мгц*; постоянная квадрупольного взаимодействия $b = 2{,}8 \pm 0{,}4$ *Мгц*. Квадрупольный момент рассчитан по ф-ле, выведенной Казимиром, и равен $(0{,}07 \pm 0{,}02)$ барн. Н. Яшин

**31365. О некоторых ядерных особенностях элементов второго периода. Ожигов Е. П.**, Сообщ. о научно-исслед. работах членов Приморск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 3, 41—53

Автор считает, что во 2-м и 3-м периодах следует различать полные и неполные элементы-аналоги. Под полными и неполными аналогами автор понимает элементы с близким и далеким уд. зарядом ядра A/Z соответственно и сходными оболочками. Автор считает, что дефицитность элементов 2-го и 3-го периодов связана с наличием избыточных нейтронов. Из выводов автора

**31366. О соответствии между электронной оболочкой и ядерной структурой. Курлин** (On some correspondences between envelopal and nuclear structure of the atoms. Corlin Axel), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 22, 580 (англ.)

На основании графиков зависимости избытка нейтронов (N—Z) от *A* для различных стабильных ядер делается ряд выводов о связи электронной оболочки и ядерной структуры, подтверждающих некоторые выводы работ (РЖХим, 1956, 45937). Г. Соколик

**31367. Ядерная химия. Бур** (Kernchemie. Boer J. H. de), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 48, 633—641 (гол.)

Популярная статья. Г. С.

**31368. Возбужденные уровни $Bi^{206}$, образующегося при распаде $Po^{206}$. Арбман** (Excited levels in $Bi^{206}$ from the decay of $Po^{206}$. Arbman E.), Nucl. Phys., 1957, 3, № 5, 625—643 (англ.)

Энергии и интенсивности электронов конверсии, рождающиеся при распаде $Po^{206}$, измерялись с помощью β-спектрометров с двойной фокусировкой. $Po^{206}$ с $T_{1/2}$ 9 дней получался с помощью р-ции $Bi^{209}$ $(p, 4n)$ $Po^{206}$. В продуктах распада содержались примеси $Po^{207}$ и $Po^{204}$ с $T_{1/2}$ 5,7 и 4 часа соответственно. Изучена схема распада $Po^{206}$. Найдены $T_{1/2}$ ряда переходов, ведущих на возбужденные и основные уровни $Bi^{206}$, образующегося электронным захватом. $T_{1/2}$ перехода с *E* 59,4 *кэв*; найден равным $2 \cdot 10^{-9}$ сек. Найдены возбужденные уровни с *E* 59,9; 398,3; 867,5; 920,7; 1067,5; 1092,6; 1379,1; 230,7; 512,8 *кэв* и энергии 20 переходов. Г. С.

---

**См. также раздел** *Изотопы*

## АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

**31369. Изучение корреляции между электронами. Одьо** (Étude des corrélations entre les positions des électrons. Odiot Simone, m-me), Cahiers phys., 1957, № 81, 181—202 (франц.)

В общем виде рассмотрена корреляция атомных и мол. электронов, связанная с принципом Паули и межэлектронным взаимодействием, а также приближенные волновые функции, в которых учитывается эта корреляция: функции Хартри (нет корреляции), антисимметричные функции (спиновая корреляция), учет взаимодействия конфигураций и введение в волновую функцию в явном виде относительных координат электронов $\mathbf{r}_{ij}$ (учет взаимодействия электронов). Теория прилагается к вычислению вероятности *P* ядерного захвата электрона. Отношение $P_L / P_K$ (*K*, *L* — внутренние оболочки атома), пропорциональное отношению электронных плотностей *L*- и *K*-оболочек в начале координат, вычислено для He, Be и Ar с одноэлектронными, однотерминантными и содержащими в явном виде $\mathbf{r}_{ij}$ волновыми функциями. Учет корреляции увеличивает это отношение в 3—10 раз, хотя полная вероятность $P = P_L + P_K$ меняется незначительно. Е. Никитин

**31370. Адиабатическое приближение в квантовой теории атомов. Веселов М. Г., Берсукер И. Б.**, Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 16, 55—56 (рез. англ.)

Многоэлектронную волновую функцию атома предполагается строить в виде произведения волновых функ-

ций остова и валентных электронов, учитывая при этом зависимость волновой функции остова от координат валентных электронов в адиабатич. приближении. Метод применен к атому Li. Для описания 1*s*-электронов принята волновая функция вида: $A(1 - \gamma\alpha r \cos\theta)\exp(-\alpha r)$, где $\theta$ — полярный угол, отсчитываемый от оси, связанной с 2*s*-электроном; $\gamma(r_e)$ и $\alpha(r_e)$ — вариационные параметры, зависящие от расстояния $r_e$ между 2*s*-электроном и ядром. Максим. значение величины $\gamma$, характеризующей поляризацию остова валентным электроном, равно $\gamma = 0{,}15$ (при $r_e = 0{,}4$ ат. ед.); $\alpha$ меняется монотонно от 1,6875 при $r_e = 0$ до 2,6875 при $r_e \to \infty$. Ур-ния для валентного электрона интегрировались численно для состояний 2*s*, 2*p* и 3*p*. Найденные волновые функции заметно отличаются от функции Фока, особенно вблизи ядра. Хотя полученные значения полной энергии атома несколько лучше, чем в методе Хартри, они заметно расходятся с опытом. Указывается на возможность усовершенствования метода путем учета обмена. По мнению авторов, используемое ими адиабатич. приближение представляет особый интерес при расчете некоторых ядерных эффектов, зависящих от электронной плотности вблизи ядра. Т. Ребане

31371. **Вычисление потенциала взаимодействия атомов. Фирсов О. Б.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 33, № 3, 696—699 (рез. англ.)

Потенциал взаимодействия атомов рассматривается как сумма кулоновского взаимодействия атомов и изменения энергии электронов при сближении ядер, причем последнее вычисляется по статистич. модели Томаса — Ферми. Взаимодействие атомов имеет вид $U_0(R) = Z_1 Z_2 e^2 R^{-1} f_0(R)$, где функция экранирования $f_0(R)$ вычисляется из минимума гамильтониана системы. Результаты, приведенные в виде таблицы $f_0(R)$ как функции от $x = {}^3/_7 (R/a)[(Z_1 + Z_2)^{7/3} - Z_1^{7/3} - Z_2^{7/3}] Z_1^{-1} Z_2^{-1}$ для $x \leqslant 10$ и при различных $\alpha = Z_2 / Z_1 \times (0 \leqslant \alpha \leqslant 1)$, показывают, что функция экранирования $f_0(R)$ сильно отличается от функции Томаса — Ферми $\chi(x)$ уже при $\alpha = {}^1/_4$ ($\chi(x)$ является предельным случаем $f_0(x)$ при $\alpha \to 0$). Это различие особенно велико при больших $x$. Введение нового масштаба $x' = (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3} R / a$ приводит к различию $f_0(x')$ и $\chi(x)$ не более 20% (точность статистич. теории), так что с той же точностью взаимодействие атомов может быть описано потенциалом: $U_0(R) = Z_1 Z_2 e^2 R^{-1} \chi[(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3} R / a]$. А. Зимин

31372. **Вариационный расчет дипольной поляризуемости гелиеподобных ионов. Уикнер, Дас** (Variational calculations of dipole polarizabilities of helium-like ions. Wilner E. G., Das T. P.), Phys. Rev., 1957, 107, № 2, 497—501 (англ.)

Рассчитана дипольная поляризуемость гелиеподобных ионов $H^-$, He, $Li^+$, $Be^{2+}$, $B^{3+}$ вариационным методом, с использованием аналитич. функций основного состояния этих ионов, найденных Грином, Мулдером, Льюисом и Уоллом (РЖФиз, 1956, 6528). Сравнение с эксперим. значениями дипольной поляризуемости дает удовлетворительные результаты для He (расхождение 7%) и очень хорошие результаты для ионов $Li^+$, $Be^{2+}$, $B^{3+}$. Для определения степени точности волновых функций основного состояния вычислена диамагнитная восприимчивость. Согласие полученных результатов с эксперим. данными очень хорошее. А. Осипов

31373. **Продолжительность атомных столкновений. Ольденберг** (Duration of atomic collisions. Oldenberg Otto), Amer. J. Phys., 1957, 25, № 2, 94—97 (англ.)

Указывается на существование класса нецентральных атомных соударений, длительность которых значительно превосходит обычно принимаемые для оценки время пролета атомного расстояния или (для сил притяжения) период колебания атомов в молекуле. В качестве примера рассмотрен процесс соударения двух атомов N в состоянии $^1\Sigma$. Все выводы получены путем графич. анализа кривых эффективной потенциальной энергии *U* (эфф.) Д. Гречухин

31374. **Поляризационные и обменные эффекты при рассеянии электронов на атомах с применением к кислороду. Темкин** (Polarization and exchange effects in the scattering of electrons from atoms with application to oxygen. Temkin Aaron), Phys. Rev., 1957, 107, № 4, 1004—1012 (англ.)

Исследовалось влияние поляризации атома налетающим электроном на эффективное сечение упругого рассеяния этого электрона. Поляризация атома вычисляется адиабатически, т. е. решаются ур-ния Хартри — Фока, дополненные возмущением от точечного заряда, находящегося в данной точке. Для возмущения использовалось дипольное приближение. Получена система неоднородных интегро-дифференциальных ур-ний для поправки 1-го порядка к одноэлектронным функциям. Если пренебречь некоммутацией оператора обменного взаимодействия с волновыми функциями, эти ур-ния сводятся к системе независимых дифференциальных ур-ний Стернхаймера (РЖФиз, 1955, 16105). Поправки к одноэлектронным *nl*-функциям содержат сферич. гармоники порядка $l' = l + 1$, $l$, $l - 1$. Кроме того, неоднородное ур-ние включает учет взаимодействия с конфигурациями непрерывного спектра. Полученные с учетом поляризационного возмущения и параметрически зависящие от координат рассеиваемого электрона волновые ф-ции атома использовались в интегро-дифференциальном ур-нии рассеиваемого электрона. Дополнительные члены в ур-нии возникают как от обычного, так и от обменного взаимодействия. Первые асимптотически дают классич. поляризационный потенциал $\alpha/r^4$, где $\alpha$ — поляризуемость. Численные расчеты проведены для атома кислорода с учетом поправки к волновым функциям только с $l' = 2$. Это соответствует поляризуемости $3{,}6\ a_0^3$; эксперим. значение $5{,}1\ a_0^3$. Однако следует учитывать, что вклады от различных оболочек частично компенсируются и результирующий потенциал включает величину, которая меньше экспериментальной. Приводятся эффективные сечения рассеяния электрона при энергии до 5 *эв* в различных приближениях. Л. Вайнштейн

31375. **Устойчивость орбит типа 1*s* в атомах и химическая характеристика водорода. Новое местоположение водорода и гелия в периодической таблице. Торрес** (La éstabilidad de los orbitales tipo is en los átomos y el comportamiento químico del hidrógeno. Nuevas posiciones para el heliό y el hidrógeno en la carta periódica. Torres O., Ramírez), Rev. brasileira quim., 1955, 40, № 236, 156—158, 160 (порт.)

Предлагается модифицированная длиннопериодная периодич. таблица с новыми положениями для H и He. Таблица состоит из 5 блоков (распределение элементов по блокам осуществляется по принципу заполнения их электронных оболочек): 1) начальные элементы H и He, 2) щел. и щел.-зем. металлы, 3) регулярные элементы (заполнение *np*-орбит), 4) переходные металлы, 5) лантаниды и актиниды. Обоснованность выделения H и He в отдельную группу подтверждается, в частности, рассмотрением в хим. р-циях поведения водорода в виде свободного газа, окислителя, иона гидрония $H_3O^+$ и протона. К. Петров

31376. **Связанные «неокисляющиеся» *d*-электроны. Бедряг** (Electroni d neoxidabili-legaţi. Bedreag

C. G.), Bul. ştiinţ. Acad. RPR. Sec. mat. şi fiz., 1956, 8, № 4, 829—838 (рум.; рез. русск., франц.)

Приведены таблица и график ионизационных потенциалов (3+ — 10+) 3*d*-, 4*d*-, и 5*d*-элементов. Отмечено, что на кривой зависимости величины ионизационного потенциала от *Z* имеется характерный перегиб в середине ряда элементов. Дается квантовая интерпретация эффективных квантовых чисел $n^*$. Объясняется запаздывание в заполнении оболочки 5*f*. Произведено сравнение эксперим. значений ионизационных потенциалов со значениями, даваемыми ф-лой Ферми — Зоммерфельда. Приведена «квантовая система элементов». Из резюме автора

**31377. Некоторые соотношения и изменения ионизационного потенциала. II. Аренс** (Some ionization potential variations and relationships. II. Ahrens L. H.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 5-6, 264—272 (англ.)

Рассматривается поведение ионизационных потенциалов *I* (степень ионизации 3—7) у элементов переходной группы 3*d* (от Sc до Zn). Третий потенциал $I_3$ у Sc значительно меньше $I_3$ Ca, что связано с началом заполнения 3*d*-оболочки. От Sc до Mn величина $I_3$ возрастает с ростом *Z*. При переходе от Mn к Fe $I_3$ уменьшается на $\sim$3,5—4,0 *эв* (заполнена половина оболочки 3*d*). Далее от Fe до Ga наблюдается рост $I_3$. У Ga в связи с появлением *p*-электрона величина $I_3$ сильно уменьшается. Аналогичным образом происходит изменение потенциалов $I_4$, $I_5$, $I_6$ и $I_7$. Скорость изменения величины *I* увеличивается от $I_3$ к $I_7$. Падение величины *I* после заполнения половины оболочки 3*d* во всех случаях $\sim$одинаково. Величина *I* после заполнения всей оболочки уменьшается значительнее для более высоких степеней ионизации. Указанные изменения связываются со строением электронных оболочек. Разности величин *I* различных элементов сопоставлены с числом и устойчивостью валентных состояний. Показано, что изменения разностей ионизационных потенциалов как в вертикальном направлении (различные квантовые группы), так и в горизонтальном направлении (изменения внутри одной квантовой группы) связаны с изменением стабильности соответствующей валентности. На основе этого объясняется различие в проявлении валентностей у Ti и Zr, Hf и Th, Fe и Ru, Mn и Re. Часть I см. РЖХим, 1957, 29517. Ю. Донцов

**31378. Структура и зеемановское расщепление спектра атома иридия, Ir. I. Клеф** (Structure and Zeeman effect in the spectrum of the iridium atom, Ir. I. Kleef Th. A. M.), Physica, 1957, **23**, № 9, 843—897 (англ.)

На основе анализа существующих данных и новых измерений, включающих наблюдение эффекта Зеемана, исследован дуговой спектр Ir. Классифицировано 2110 линий и идентифицировано 235 уровней, принадлежащих основной и первым возбужденным конфигурациям. Подробно обсуждаются детали классификации. В приведенных таблицах даны волновые числа, спектральные обозначения и *g*-факторы уровней, а также длины волн, волновые числа, дуговые интенсивности и классификация переходов для линий. Л. Вайнштейн

**31379. Времена жизни состояний, обусловливающих флуоресцентные переходы, в солях редких земель и в рубине. Дике, Холл** (Fluorescent lifetimes of rare earth salts and ruby. Dieke G. H., Hall L. A.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 465—467 (англ.)

При помощи фотоэлектрич. регистрации света флуоресценции измерялись времена жизни резонансных уровней 3-валентных ионов Sm, Eu, Gd, Tb и Dy в чистых кристаллич. соединениях и 3-валентного хрома в рубине ($\sim 2\%$ $Cr_2O_3$ в $Al_2O_3$) при 77 и 293° K. Время жизни для $Gd^{3+} \sim 10^{-2}$, $Tb^{3+} \sim 4 \cdot 10^{-4}$, $Eu^{3+} \sim 10^{-4}$, $Dy^{3+}$ и $Sm^{3+} \sim 10^{-5}$ сек., для $Cr^{3+}$ $\sim 10^{-3}$ сек. Различные соли одного и того же иона дают почти одинаковые времена. Изучена интенсивность флуоресценции. Н. Яшин

**31380. Изменения заселенности метастабильных атомов и ионов неона в электрическом разряде постоянного тока. Блевис, Андерсон, Мак-Кей** (The decay of the populations of metastable atoms and ions from the same d-c. discharge in neon. Blevis B. C., Anderson J. M., McKay R. W.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 8, 941—953 (англ.)

Исследовалось при идентичных условиях изменение числа положительных ионов и электронов вследствие рекомбинации и метастабильных атомов (состояние $^3P_2$) неона в период, последующий за прекращением постоянного электрич. разряда в неоне. Для измерения заселенности метастабильных состояний авторы использовали метод и аппаратуру, описанную в работе (РЖХим, 1955, 11073). Электронная плотность измерялась по методу, который разработан ранее (Biondi M. A., Rev. Sci. Instr., 1951, **22**, 500). Получены кривые изменения электронных и метастабильных плотностей при различных давлениях (0,5—12,0 *мм* рт. ст.) в зависимости от времени. Изучена зависимость среднего времени жизни τ $^3P_2$-состояния от давления, *p*, которая описывается ф-лой $1/\tau = 280/p + 65p + 125$, где 1-й член обусловлен распадом метастабилей за счет диффузии на стенки, 2-й — столкновениями с невозбужденными атомами, а 3-й член связан, по-видимому, со спонтанными переходами. Распад $^3P_2$-состояния при всех давлениях происходит по экспоненциальному закону. При малых давлениях в распаде $^3P_2$-состояния основную роль играет диффузия на стенки, при больших — столкновения. При малых давлениях плотности электронов и положительных ионов изменяются по экспоненте, и благодаря амбиполярной диффузии на стенках происходит рекомбинация. Коэф. амбиполярной диффузии для этого процесса имеет такую же величину, как и для метастабильных атомов. При высоких давлениях электронная плотность уменьшается так, что обратная величина плотности в зависимости от времени изменяется по линейному закону. Вообще, связи между распадом метастабилей и ионов не наблюдается, однако при высоких давлениях в течение 1-й $^1/_2$ *мсек* обнаружено влияние рекомбинации на плотность метастабилей. Н. Яшин

**31381. Распад триплетных *P*-состояний неона. Диксон, Грант** (Decay of the triplet P levels of neon. Dixon J. R., Grant F. A.), Phys. Rev., 1957, 107, № 1, 118—124 (англ.)

Методом оптич. поглощения измерялось уменьшение со временем конц-ии атомов Ne в метастабильных $^3P$-состояниях после прекращения тока в разрядной трубке. Для интерпретации результатов измерения поглощения при различных длинах разрядной трубки необходимо ввести эффективное значение параметра α, соответствующего отношению ширин линий испускания и поглощения. Для разных линий этот параметр изменяется от 1,35 до 2,0. По этим данным определялся ход $k_0L$ ($k_0$ — коэф. поглощения в центре линии поглощения, *L* — длина поглощающего свет столба) со временем и вычислялся ход конц-ии метастабильных атомов. При использовании теоретич. величин сечений поглощения для различных линий получающиеся значения конц-ии несколько различны. Однако для всех линий при достаточно низком импульсе тока ($<1$ *ма*) наблюдается экспоненциальный ход конц-ии с одинаковым временем жизни для каждой компоненты триплета. При большей силе тока вначале наблюдается более быстрое убывание конц-ии

метастабильных атомов, что объясняется ролью заряженных частиц. Получена также зависимость времени жизни от давления. Для метастабильных состояний она хорошо согласуется с допущением, что распад обусловлен диффузией на стенки и парными тушащими столкновениями. Для двух компонент $^3P_0$ и $^3P_2$ получаются одинаковые сечения этих процессов: $42{,}7 \cdot 10^{-16}$ и $10{,}4 \cdot 10^{-20}$ *см*². Для объяснения зависимости от давления неметастабильной компоненты $^3P_1$ необходимо учитывать пленение излучения. Исследовалось также время жизни тех же уровней в смеси Ne с He.
Л. Вайнштейн

31382. **Отношение интенсивностей флуоресценции линий дублета натрия, наблюдаемого при оптической диссоциации паров йодистого натрия. Хансон** (Fluorescence intensity ratio of sodium doublet observed in the optical dissociation of sodium lodide vapor. Hanson Howard G.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 491—494 **(англ.)**

Измерено отношение интенсивности $D_2 / D_1$ линий флуоресценции дублета натрия, возникающих при фотодиссоциации паров NaJ под действием света в области 2082—2500 A. Отношение $D_2 / D_1$ растет с уменьшением длины волны возбуждающего света от 0,98 при 2082 A до 1,52 при 2500 A. Добавление постороннего газа (Ar, пары воды) увеличивает отношение до 1,89, что близко к отношению статистич. весов состояний $3^2P_{3/2}$ и $3^2P_{1/2}$. Измерено поперечное сечение для перевода атомов Na из состояния $3^2P_{3/2}$ в $3^2P_{1/2}$ и обратно в зависимости от относительных скоростей возбужденных атомов Na и постороннего газа. Оно имеет тенденцию к уменьшению с ростом скоростей. Поперечное сечение для процесса $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$ при столкновении с парами воды или Ar в 1,89 раза меньше, чем для обратного процесса. Скорость атомов Na определялась по допплеровскому уширению линий флуоресценции.
В. Ермолаев

31383. **Температуры возбуждения в искровом разряде. Кандалл, Крагс** (Excitation temperatures in spark discharges. Cundall C. M., Craggs J. D.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 1, 68—88 (англ.)

Описываются спектроскопич. измерения т-р возбуждения $T_x$ в облаке паров Mg, Cd и Zn в искровом разряде от генератора импульсов прямоугольной формы при амплитуде импульсов 600 и 200 *а* и длительностью 3—3,5 μсек. Разряд между металлич. электродами протекал в атмосфере водорода ($p \sim 760$ *мм* рт. ст.). Измеренные значения $T_x$ изменяются от 6000 до 40 000° K в зависимости от условий. Исследование временной зависимости $T_x$ показало, что $T_x$ достигает максим. значения через 1—2 μсек. после окончания импульса и далее постепенно падает. Падение $T_x$ в послесвечении связано с уменьшением энергии электронов, столкновение с которыми, как показывает теоретич. расчет, играет в данном случае решающую роль. Максим. значение $T_x$ является наибольшим для Mg (как при 600 *а*, так и при 200 *а*) и наименьшим для Zn (различие между $T_x$ для Zn и Cd невелико). Изучение распределения по различным участкам разряда показало, что за время выброса струи паров металла $T_x$ вблизи эммитирующего электрода практически постоянна и изменяется вдоль разрядного промежутка в соответствии с движением струи паров. Это изменение $T_x$ вдоль разрядного промежутка является причиной флуктуации интенсивностей спектральных линий. Временное исследование излучения водорода в разных участках разряда между металлич. электродами (различные комбинации электродов из Mg и W) показало, что присутствие в разряде паров металлов увеличивает отношение интенсивностей $I_{H_\alpha} / I_{H_\beta}$. Наибольшее значение $I_{H_\alpha} / I_{H_\beta}$ наблюдается в послесвечении в присутствии паров Mg. Вычисленные из штарк-уширения линий $H_\beta$ и $H_\gamma$ конц-ии ионов оказались наибольшими в начале импульса тока вблизи электродов. С развитием импульса конц-ия падает до постоянной величины $\sim 3{,}3 \cdot 10^{17}$.
К. Петров

31384. **Рентгеновские спектры плутония и уровни энергии трансурановых элементов. Кошуа** (Spectres X du plutonium et niveaux d'énergie des éléments transuraniens. Cauchois Y., m-lle), J. phys. et radium, 1955, 16, № 12, 81S—83S (франц.)

*L*-спектры поглощения Pu исследовались на рентгеновском спектрографе с кристаллом слюды (плоскости отражения $(\bar{2}01)$), изогнутым по радиусу 40 *см*. Реперными линиями служили $K_{\alpha_1, \alpha_2}$- и $K_{\beta_{1,3}}$-линии Pd, Ru, Mo и Ag. Слой $PuO_2$ в кол-ве 12,5 *мг* наносился на поверхность тонкой кварцевой пластинки и покрывался фольгой из Al для поглощения α-частиц, возникающих при радиоактивном распаде Pu. Приведены микрофотограммы $L_{III,\,II,\,I}$-краев поглощения Pu в $PuO_2$. Обсуждена проблема энергетич. уровней трансурановых элементов.
Р. Баринский

31385. **Новые измерения линий $L_{\alpha_{1,2}}$ лантана. Расселл, Стюардсон** (A re-measurement of the $L\alpha_{1,2}$ lines of lanthanum. Russell P. C., Stewardson E. A.), Proc. Phys. Soc., 1957, A70, № 1, 91—92 (англ.)

Измерены длины волн линий $L_{\alpha_1}$ и $L_{\alpha_2}$ в спектре лантана. В качестве линий отсчета использовались $K_{\alpha_1}$ Ni и Cu. Получено соответственно 2660,06 и 2669,71 X, что на несколько десятых X выше результатов ранних измерений. Однако, как и прежде, найденное отсюда расстояние между $M_{IV}$- и $M_V$-уровнями ($\nu / R = 1{,}24$) оказывается значительно меньше расстояния, получаемого по линиям $M_\alpha$ и $M_\beta$ (1,56).
Л. Вайнштейн

31386. **Определение спина и магнитного момента $P^{32}$ с помощью двойного электронно-ядерного резонанса. Феэр, Фуллер, Гир** (Spin and magnetic moment of $P^{32}$ by the electron nuclear double-resonance technique. Feher G., Fuller C. S., Gere E. A.), Phys. Rev., 1957, 107, № 5, 1462—1464 (англ.)

Методом двойного электронно-ядерного резонанса измерен спин ядра $P^{32}$ и определен знак магнитного момента. Спин $I(P^{32}) = 1$, а $\mu$ $(P^{32})$ имеет отрицательный знак. Эксперименты подтвердили, что магнитный момент ядра $P^{31}$ положителен.
Н. Яшин

31387. **Расщепления в сверхтонкой структуре и магнитные моменты $Rb^{81}$, $Rb^{82}$, $Rb^{83}$ и $Rb^{84}$. Хабс, Ниренберг, Шугарт, Силсби, Сандерленд** (Hyperfine-structure separations and magnetic moments of $Rb^{81}$, $Rb^{82}$, $Rb^{83}$, and $Rb^{84}$. Hubbs J. C., Nierenberg W. A., Shugart H. A., Silsbee H. B., Sunderland R. J.), Phys. Rev., 1957, 107, № 3, 723—727 (англ.)

Методом магнитного резонанса в атомном пучке произведено измерение сверхтонкой структуры, радиоактивных изотопов $Rb^{81}$, $Rb^{82}$, $Rb^{83}$ и $Rb^{84}$. Методика хим. выделения изотопов и техника получения пучка описаны ранее (РЖХим, 1957, 47013). Авторами для исследования резонансных линий малых кол-в в-ва была разработана спец. методика. Величина сверхтонкого расщепления $\Delta\nu$ находилась из ф-л $\Delta\nu = [(\nu + g_I\mu_0 H/h) \times (-g_J\mu_0 H / h - \nu)] / [\nu + g_J'\mu_0 H / (2I+1) h + (2I/(2I+1)) g_I\mu_0 H / h]$ и $|g_I| = |g_I'| (2I'+1)/(2I+1)\ (\Delta\nu/\Delta\nu')$, где $I$ — спин ядра, $g_I$ и $g_J$ — соответственно ядерный и электронный $g$-факторы, $\mu_0$ - ядерный магнетон и $H$ — магнитное поле (штрихованные величины относятся к

стабильному изотопу Rb). Величина магнитного поля находилась по резонансу в $Rb^{85}$ и $Rb^{87}$. Знак $\Delta\nu$ определялся по сходимости в различных полях результатов, получаемых для величины $\Delta\nu$. Получены следующие средние взвешенные величины для расщеплений (в *Мгц*): $\Delta\nu(Rb^{81}) = 5097 \pm 13$; $\Delta\nu(Rb^{82}) = 3094{,}1 \pm 2{,}4$; $\Delta\nu\ (Rb^{83}) = 3183{,}3 \pm 5{,}8$; $\Delta\nu\,(Rb^{84}) \pm 3077{,}5 + 5{,}1$. Вычислены ядерные магнитные моменты (в единицах $\mu_0$): $\mu\,(Rb^{81}) = +2{,}05 \pm 0{,}02$; $\mu\,(Rb^{82}) = +1{,}50 \pm 0{,}02$; $\mu(Rb^{83}) + +1{,}42 \pm 0{,}02$ и $\mu\,(Rb^{84}) = -1{,}32 \pm 0{,}02$. Величины магнитных моментов не исправлены на диамагнитное экранирование. Полученные результаты обсуждены с точки зрения модели ядерных оболочек. Н. Яшин

31388. **Спин и магнитный момент $Zr^{91}$. Брун, Эзер, Штауб** (Spin und magnetisches Moment von $Zr^{91}$. Brun E., Oeser J., Staub H. H.), Helv. phys. acta, 1957, **30**, № 4, 267 (нем.)

Методом ядерной индукции наблюдался ядерный резонанс $Zr^{91}$ в 0,7 *M* р-ре $(NH_4)_2ZrF_6$ в $D_2O$ без парамагнитных добавок. Отношение резонансных частот $Zr^{91}$ и $D^2$ в одном и том же магнитном поле равно $\nu(Zr^{91})/\nu(D^2) = 0{,}60557 \pm 0{,}00001$. Значения спина и магнитного момента $Zr^{91}$ равны $I = 5/2$, $\mu = -1{,}29802 \pm \pm 0{,}00002\ \mu$(яд.). Короткое время релаксации для $Zr^{91}$ ($10^{-4} - 10^{-3}$ сек.) показывает, что ядро $Zr^{91}$ должно обладать значительным электрич. квадрупольным моментом. А. Ахматов

31389. **Структура резонансной линии дугового спектра бария. Джэксон** (Structure of the resonance line of the arc spectrum of barium. Jackson D. A.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 5, 948—952 (англ.)

Исследовалась структура резонансной линии Ba I 5535 A. Метод исследования — трехкратный пучок высокой коллимации (28 : 1) в поглощении. Прибором высокой разрешающей силы служил эталон Фабри — Перо. Обнаружено, что изучаемая линия имеет 4 компоненты; определены интервалы между ними и их интенсивности. Автор делает попытку интерпретировать эту структуру на основе возможного изотопич. смещения и малой величины сверхтонкого расщепления. Н. Яшин

31390. **Сверхтонкая структура основного состояния европия. Кребс, Винклер** (Die Hyperfeinstruktur des Grundzustandes des Europiums. Krebs K., Winkler R.), Ann. Physik, 1957, **20**, № 1-6, 60—69 (нем.)

Оптическим методом, применяя источник света с полым катодом и интерферометр Фабри — Перо с семислойными покрытиями на пластинах, исследовалась сверхтонкая структура на линиях 6803, 7040, 5783, 7106 и 6865 A спектра Eu I. Определение постоянных магнитного (*A*) и квадрупольного (*B*) взаимодействий производились графич. путем. Поскольку сверхтонкая структура измеряемых линий обусловлена расщеплением верхнего и нижнего уровней, авторы применили метод последовательного определения постоянных *A* и *B* для термов (вначале для верхних и в завершение для основного). Для $Eu^{151}$ получены следующие результаты (в $10^3\ см^{-1}$): $A\,(e^{10}P_{9/2}) = -10{,}05 \pm 0{,}10$; $B\,(e^{10}P_{9/2}) = -0{,}008 \pm 0{,}002$; $A\,(e^{10}S^0_{9/2}) = 49{,}41 \pm 0{,}07$; $A\,(z^{10}P_{9/2}) = 33{,}89 \pm 0{,}04$; $B\,(z^{10}P_{9/2}) = -0{,}017_8 \pm 0{,}001$; $A(z^{10}P_{7/2}) = 32{,}04 \pm 0{,}08$; $B\,(z^{10}P_{7/2}) = 0{,}009_4 \pm 0{,}001$; $A\,(a^8S^0_{7/2}$ — (основной терм) $= -0{,}93 \pm 0{,}05$. Н. Яшин

31391. **Спин $U^{235}$ и отношения ядерных моментов $U^{235}$ и $U^{233}$. Блез, Герстенкорн, Лувеньи** (Spin de $^{235}U$ et rapports des moments nucléaires de $^{235}U$ et $^{233}U$. Blaise Jean Gerstenkorn Simon, Louvegnies Michèle), J. phys. et radium, 1957, **18**, № 5, 318—319 (франц.)

С помощью эталона Фабри — Перо с фотоэлектрич. регистрацией спектра и в полом катоде, охлаждаемом жидким азотом, исследована сверхтонкая структура $U^{235}$ на линии 5915A ($5f^3\,6d\,7s^2\,{}^5L_6{}^0 - 169_7$) (обогащение $U^{235}$ — 21%). На основании анализа интенсивностей компонент сверхтонкой структуры определен спин $I\ (U^{235}) = 7/2$. Для терма $169_7$ определены постоянные магнитного и квадрупольного взаимодействия, которые соответственно равны (в $см^{-1}$) : $(-3{,}93 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-3}$ и $(-55{,}7 \pm 1{,}0) \cdot 10^{-3}$. Используя данные, опубликованные ранее для этого же терма изотопа $U^{233}$ (РЖХим, 1955, 51226), авторы получили отношения для магнитных и квадрупольных моментов ядер $U^{235}$ и $U^{233}$, $\mu^{235}/\mu^{233} = -0{,}65$ и $Q^{235}/Q^{233} = +1{,}4_3$. Изотопич. смещение на линии 5915A между изотопами $U^{235}$ и $U^{238}$ равно 0,2811 $см^{-1}$. Н. Яшин

---

31392 К. **Вычисление атомной структуры** (The calculation of atomic structure; based on lectures given under the auspices of the William Pyle Philips fund of Haverford College, 1955. Hartree Douglas Rayner. New York, Wiley, 1957, 194 pp., ill., 5 doll.) (англ.)

---

**См. также:** Расчет многоэлектронных систем 31360, 31394. Периодич. системы 31366. Ат. спектры 31364, 31419, 31432, 31452

## МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

31393. **К соотношению между методом электронного газа и методом молекулярных орбит. Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Чистяков А. Л.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 11, 1414

Ур-ние электрона в потенциальном ящике с постоянным потенциалом при определенного типа граничных условиях есть частный случай формализма для нахождения коэф. при АО в простейшей форме метода МО ЛКАО в применении к задаче о $\pi$-электронах сопряженной системы *n*-атомов углерода. Д. Б.

31394. **Решение уравнения Шредингера для атомов с двумя электронами. III. Дальнейшее развитие метода. Симметричные *S*-состояния. Муншн** (Résolution de l'équation de Schrodinger des atomes à deux électrons. III. Suite de la méthode. Etats *S* symétriques. Munschy G.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 10, 552—558, 606 (франц.; рез. англ.)

Путем использования замены переменных (несколько аналогичной хиллераасовской) и некоторых ортонормированных базисных функций (БФ) решение ур-ния Шредингера сводится к решению бесконечной системы линейных однородных алгебраич. ур-ний, а нахождение собственных значений оператора энергии — к решению векового ур-ния, получающегося приравниванием к нулю детерминанта, составленного из коэф. при неизвестных в указанной системе. Собственные значения в *N*-приближении находятся из векового ур-ния, получаемого при соответствующем образовании детерминанта, причем точные собственные значения являются предельными значениями приближенных при $N \to \infty$. Определяются коэф. вышеупомянутой системы, устанавливаются рекуррентные соотношения между используемым БФ, а также связь их с гипергеометрич. функциями Гаусса. Показано, что некоторая линейная комбинация этих БФ описывает симметричные *S'*-состояния двухэлектронных атомов. Утверждается, что метод может быть применен и для исследования других задач квантовой механики. См. РЖФиз, 1956, 25131. Часть II, РЖХим, 1958, 13454. Л. Борисоглебский

31395. **О двух расчетах σ-электронных зарядов связей в пропане. Быков Г. В.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1654—1655

Сравнение результатов расчетов σ-электронных зарядов связей в пропане по методу МО (РЖХим, 1956, 49813) и по метору автора (РЖХим, 1957, 68153). Отмечено хорошее согласие значений, полученных автором, и значений, найденных Сандорфи. Автор считает это подтверждением указанной им (РЖХим, 1958, 69) возможности разработки простых методов расчета электронных зарядов связей — методов, эквивалентных по результату квантовомеханическим, но в то же время доступных химикам, не имеющим спец. подготовки. Д. Б.

31396. **Самосогласованное молекулярное поле и неэффективные связи. Спараторе** (Campo molecolare self-consistent e legami ineffettivi. Sparatore Elio), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 9, 1025—1037 (итал.)

В простейшем полуэмпирич. методе ЛКАО МО расчета π-электронных систем обычно предполагается, что все обменные интегралы между атомами, не связанными σ-связями (неэффективными связями), равны нулю. Для того чтобы учесть взаимодействие электронов в полуэмпирич. методе МО ЛКАО, т. е. ввести самосогласованное молекулярное поле (СМП), необходимо воспользоваться каким-либо соотношением между обменным интегралом $\beta_{rs}$ и величиной, характеризующей степень заселенности МО, напр. порядком связи $p_{rs}$. При этом величины всех обменных интегралов определяются из условия самосогласования. Автор предлагает соотношения вида $\beta_{rs}/\beta_0 = {}^1/_2(1 + p_{rs})$ и $\beta_{rs}/\beta_0 = {}^1/_2 \cdot p_{rs}$ в зависимости от того, связаны ли атомы $r$ и $s$ σ-связью или нет. Доказывается, что в случае альтернированных углеводородов коэф. разложения МО по АО, найденные в соответствии с простейшим методом МО (все соседние обменные интегралы $\beta_{rs}$ одинаковы, все несоседние равны нулю), уже являются решением задачи самосогласованного поля. Уровни же энергии изменяются в соответствии с равенством $k_i = {}^1/_2\,(k_{i0} - n_i - 1)$, в котором $k_{i0} = (\alpha - \varepsilon_{i0})/\beta_0$, α — кулоновский интеграл, $\varepsilon_{i0}$ — $i$-тый уровень без учета самосогласования, $k_i = (\alpha - \varepsilon_i)/\beta_0$, $\varepsilon_i$ — $i$-тый уровень в СМП и $n_i$ — число заполнения $i$-того уровня. В частности, энергия резонанса в СМП поле оказывается в 2 раза меньше, чем без учета СМП. Указывается, что кратность вырождения уровней и энергия 1-го электронного перехода ($N \to V_i$) одинакова при учете и без учета СМП. В качестве примеров рассмотрен бутадиен (альтернированный углеводород) и фульвен (неальтернированный углеводород), для которого найдено, что энергия резонанса с учетом СМП меньше половины энергии резонанса, вычисленной без учета СМП. Е. Никитин

31397. **Исследование пирена по методу Паризера и Парра. Боде** (Étude du pyrène par la méthode de Pariser et Parr. Baudet Jeanne), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 20, 1730—1732 (франц.)

Приводятся следующие результаты расчета энергий возбуждения первых электронных переходов в молекуле пирена, полученные по методу Паризера и Парра: а) $A^-_{1g} - {}^3B^+_{2u}$: 2,02; 2,00; 2,08; б) $A^-_{1g} - {}^1B^-_{3u}$: 3,79; 3,76; 3,35; в) $A^-_{1g} - {}^1B^+_{2u}$: 4,12; 3,89; 3,75 (цифры, следующие за символом терма, последовательно означают значения энергии возбуждения в *эв*, вычисленные в одноконфигурационном приближении; вычисленные с учетом взаимодействия конфигураций; эксперим. значение). Низшие возбужденные триплетное и синглетное состояния обладают различной симметрией. Низший триплетный терм ${}^3B^+_{2u}$ соответствует переводу электрона с высшей занятой МО на вторую из свободных МО. Теоретич. значение интенсивностей электронного перехода в основное состояние для терма ${}^1B^-_{2u}$ равно нулю (эксперимент: 0,003), для терма ${}^1B^+_{2u}$ оно равно 1,50 или 0,20 (соответственно без учета или с учетом взаимодействия конфигураций), эксперим. значение: 0,43. Т. Ребане

31398. **Исследование $Li_2$ методом ЛКАО МО самосогласованного поля. Фолкнер** (SCF LCAO MO study of $Li_2$. Faulkner James E.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 369—373 (англ.)

Метод самосогласованных МО в форме ЛКАО, использующий полный шестиэлектронный гамильтониан, применяется к исследованию основного состояния $Li_2$ с расстоянием между ядрами, равным 5,05 ат. ед. МО записываются $m\sigma_{g,u} = C_{m1g,u}\sigma_{g,u}1s + C_{m2g,u}\sigma_{g,u}2s + C_{m3g,u}\sigma_{g,u}2p$ $(m = 1, 2, 3)$, где $\sigma_{g,u}1s$, $\sigma_{g,u}2s$, $\sigma_{g,u}2p$ — элементарные симметрич. орбиты, построенные из $1s$, $2s$, $2p_\sigma$ АО слейтеровского типа с постоянными экранирования, соответственно равными 2,69; 0,64; 0,53. Наряду с полным исследованием, рассматриваются два упрощенных расчета, использующих МО следующих видов: 1) $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$ МО образуются только из $1s$ АО; $2\sigma_g$ образуется из $2s$ АО с добавлением $1s$; 2) $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$ образуются только из $1s$ АО, $2\sigma_g$ образуется из $2s$ и $2p_\sigma$ с добавлением $1s$. Приводятся найденные значения коэф. ЛКАО, энергии диссоциации, мол. квадрупольного момента, первого потенциала ионизации и вертикального возбуждения в первое синглетное возбужденное состояние ${}_1\Sigma^+_u$. Эти величины сравниваются с имеющимися эксперим. данными. Автор проводит анализ электронного распределения и дает значения величин, определяющих заселенности атомов и связей. Приводится сравнительная таблица результатов расчетов энергии основного состояния $Li_2$ различными методами. Настоящий расчет, за исключением используемых параметров, аналогичен расчету Котани (РЖХим, 1957, 3459). И. Станкевич

31399. **Сокращение *d*-орбит при образовании химической связи. Крейг, Магнуссон** (*d*-Orbital contraction in chemical bonding. Craig D. P., Magnusson E. A.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4895—4909 (англ.)

Оценка интегралов перекрывания показывает, что участие весьма размытых $3d$-орбит свободного центрального атома A в молекуле $AX_n$/A — P или S ($n = 5$ или 6) в гибридных ковалентных связях с атомами X (X — Cl или F) энергетически невыгодно. Положение существенно меняется, если учесть возмущение присоединенными электроотрицательными атомами X, приводящее к значительному сжатию $d$-орбит центрального атома. Для колич. расчета эффекта исследуется поведение $3d$-электрона в электростатич. поле ядра центрального атома с эффективным зарядом $Z_a$ и шести положительных точечных зарядов $Z_s$, находящихся в вершинах тетраэдра (на расстоянии σ от центрального атома). Вариационный расчет (с учетом только сферически симметричной части потенциала) показывает, что действие положительных зарядов $Z_s$ сводится главным образом к увеличению эффективного заряда $3d$-орбиты в молекуле по сравнению с его значением для свободного атома A. Заметное сжатие $3d$-орбит имеет место только в том случае, когда значительная часть электронного облака невозмущенной орбиты лежит вне сферы радиуса σ. Напр., если радиальный максимум $3d$-орбиты в свободном атоме P (в конфигурации $3s\,3p^3\,3d$) лежит при $r$(макс.) = 9 ат. ед., то в октаэдрич. поле единичных положительных зарядов (при σ =

= 3 ат. ед.) $r$(макс.) = 2,8 ат. ед. Приводятся также результаты аналогичных расчетов сжатия 4*f*-орбит. Рассматривается ряд других вопросов: изменение (обычно повышение) энергии перевода атома A в валентное состояние в молекуле по сравнению со свободным атомом A; влияние взаимодействия двух эквивалентных 3*d*-электронов в конфигурации $3s\ 3p^3\ 3d^2$ на сжатие 3*d*-орбиты; учет высших сферич. гармоник в разложении возмущающего потенциала, создаваемого октаэдрич. расположением точечных зарядов; учет отклонений этого потенциала от октаэдрич. симметрии (в молекулах типа $AX_4Y_2$); взаимодействие 3*d*-орбит с другими орбитами центрального атома. Приведен расчет сжатия водородоподобных валентных орбит центрального атома в молекулах $PX_5$ и $SX_6$. Влияние атомов X учитывается в приближении точечных зарядов. Как в случае фосфора, так и в случае серы, интегралы перекрывания «сжатых» 3*d*-орбит атома A с валентными орбитами атомов X оказываются сравнимыми с соответствующими интегралами для 3*s*- и 3*p*-орбит центрального атома. В заключение отмечается, что в результате сжатия 3*d*-орбит атома S в молекуле $SO_3$ наиболее выгодным является валентное состояние $sp^3d^2$ атома S, соответствующее трем двойным связям S=O. Т. Ребане

31400. **Исследование электронной структуры молекулы этилена. Нагахара,** Буссэйрон кэнкю, 1957, № 107, 70—86 (японск.; рез. англ.)

Сравнительное исследование устойчивости для двух моделей молекулы этилена — модели Пенни (α-структура) и модели Слейтера — Паулинга (β-структура), на основе теории, предложенной автором (РЖХим, 1957, 53651) для энергии и длины связи. Автор приходит к выводу, что α-модель более устойчива. Д. Б.

31401. **Теория поля лигандов. Гриффит, Оргел** (Ligand — field theory. Griffith J. S., Orgel L. E.), Quart. Revs. London Chem. Soc., 1957, **11**, № 4, 381—393 (англ.)

Обзор. Библ. 41 назв.

31402. **Электронная структура линейной конфигурации молекулы воды. Бюрнелль** (La structure électronique de l'eau dans sa cofiguration linéaire. Burnelle Louis), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, 43, № 9, 647—652 (франц.; рез. англ.)

Уточнена электронная волновая функция Эллисона и Шалла (РЖХим, 1956, 70892) для линейной конфигурации молекулы воды, посредством суперпозиции четырех конфигураций $\psi_k$ ($K$ = I, II, III и IV), содержащих «искривленные» связи O—H. Конфигурации $\psi_k$ отличаются друг от друга только поворотами на 90° вокруг оси H—O—H. Соотв. вариационный расчет показывает, что учет искривления связей O—H приводит к уменьшению теоретич. продольных дипольных моментов связей O—H на 5% (по сравнению с результатами Эллисона и Шалла) и устраняет нерегулярности в зависимости теоретич. значения поперечного дипольного момента связи O—H от валентного угла $\alpha = \widehat{HOH}$, имевшиеся в промежутке $120° \leqslant \alpha \leqslant 180°$. Т. Ребане

31403. **Корреляция электронов и ее химические следствия. Диккенс, Линнетт** (Electron correlation and chemical consequences. Dickens P. G., Linnett J. W.), Quart. Revs. London Chem. Soc., 1957, 11, № 4, 291—312 (англ.)

Обзор. Библ. 14 назв.

31404. **О магнитных моментах и величинах $g$ комплексных ионов. Камимура** (On the magnetic moment and $g$-value of complex ions. Kamimura Hiroshi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 11, 1171—1181 (англ.)

Рассмотрены магнитные свойства ионов ($MX_6$) в соответствии с теорией кристаллич. поля без учета ковалентных связей MX. Предполагается, что куб. симметрия поля мало нарушена, так что члены потенциальной энергии тригональной и тетрагональной симметрии могут учитываться как добавочное возмущение вместе со спин-орбитальным взаимодействием. Найдены уровни энергии, величины $g_{\|}$ и $g_{\perp}$, а также магнитные восприимчивости конфигурации $(d\varepsilon)^n$ ($d\varepsilon$ — триплетный уровень *d*-орбит в куб. поле) при $1 \leqslant n \leqslant 5$ в зависимости от двух параметров — энергии спин-орбитального взаимодействия и силы поля более низкой симметрии. Сравнение вычисленной и опытной зависимости магнитной восприимчивости от т-ры в случаях $K_2Fe(CN)_6$ и $K_3Mn(CN)_6$ приводит к качеств. совпадению. Возможные неточности связаны с неучетом конфигураций с участием $d\gamma$ (дублетный уровень *d*-орбит в куб. поле) и игнорированием зависимости искажения куб. симметрии поля от т-ры. Е. Никитин

31405. **Магнитное проявление переноса заряда в октаэдрических комплексах. Оуэн** (The magnetic evidence for charge transfer in octahedral complexes. Owen J.), Disc. Faraday Soc., 1955, № 19, 127—134. Discuss. 173—186 (англ.)

При помощи метода ЛКАО МО без учета перекрывания обсуждаются магнитные свойства октаэдрич. комплексов $MX_6$, в которых M является положительным ионом с незаполненной 3*d*-, 4*d*- или 5*d*-оболочкой. Квинтет *d*-орбит расщепляется под действием поля лигандов на дублет $d_\gamma$ и триплет $d\varepsilon (E_\gamma > E_\varepsilon)$, из которых в комбинации с *p*-орбитами атомов X могут быть образованы σ- (2 связывающие и 2 разрыхляющие) и π- (3 связывающие и 3 разрыхляющие) МО. Магнитные свойства и спектр парамагнитного резонанса (СПР) комплекса определяются величиной энергии расщепления $\Delta = E_\gamma - E_\varepsilon$ и весами АО в МО. Если Δ мало по сравнению с энергией рассель-саундерровской связи, то спин основного состояния определяется правилом Гунда; в противном случае уровни $d\varepsilon$ и $d\gamma$ заполняются последовательно. Из сверхтонкой структуры СПР ядра X и уменьшения магнитного момента *d*-электронов иона M оцениваются величины переносов зарядов типов X→M и M→X. Для гидратированных комплексов с 3*d*-оболочкой ковалентные π-связи очень слабы, а в комплексах $[M(CN)_6]^{3-}$ с 3*d*-оболочкой и комплексах с 4*d*- и 5*d*-оболочками проявляются сильные σ-связи и существенные π-связи. Е. Никитин

31406. **Электронная заселенность атомов и связей в ненасыщенных молекулах. Маслен, Коулсон** (Electronic atom and bond populations in unsaturated molecules. Maslen V. W., Coulson C. A.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4041—4049 (англ.)

Дана общая теория сопряженных систем с учетом перекрывания соседних π-орбит. Вместо введенного ранее понятия порядка связи $p_{rs}$, не зависящего от перекрывания $S_{rs}$ соседних АО (Coulson, Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., 1947, A191, 39), вводится понятие заселенности (заряда) связи $rs$: $q_{rs} = 2\Sigma_j C_r(j)\, C_s(j)\, S_{rs}/N_j^2$, где индекс $j$ нумерует заполненные МО, $C_r(j)$ — коэф. при $r$-й АО в МО с номером $j$ и нормальным множителем $N_j$. Заряд атома определен, как и раньше; $q_r = \Sigma_j C_r^2(j)/N_j^2$. Сумма зарядов (полная заселенность) всех атомов и связей молекулы равна числу π-электронов. Это очевидное условие нормировки не выполняется в недавно развитой теории сопряженных систем (РЖХим, 1957, 65470, 73659). В соответствии с указанной работой Коулсона и Лонгет-Хиггинса дано выражение для $q_r$ и $q_{rs}$ через контурные интегралы. Установлены общие теоремы о поляризуемостях и рассмотрено приближение Уэланда — пропорциональность обменного интеграла и

интеграла перекрывания. Показано, что в этом приближении учет перекрывания почти не сказывается на расположении уровней энергии. Качеств. зависимость индекса свободной валентности от энергии локализации, а также заряда связи (порядка связи — в старой теории) от длины связи остается одинаковой в старой (без учета перекрывания) и развитой теории. Поляризуемости $\pi_{r,r'}$, $\pi_{rs,t}$, $\pi_{rs,tu}$ атомов и особенно связей существенно зависят от отношения $S_{rs}/\beta_{rs}$. В качестве примера рассмотрены поляризуемости бензола и нафталина с учетом и без учета перекрывания. Е. Никитин

31407. **Определение энергии электронного сродства атомов серы методом поверхностной ионизации.** **Бакулина И. Н., Ионов Н. И.**, Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 41—44

Ток отрицательных ионов с горячей ионизирующей поверхности определяется ф-лой $I = n\varepsilon / [1 + (g_a/g_p) \times \exp \varepsilon(\varphi - S) / kT]$, где $n$ — поток атомов к поверхности, $S$ — энергия электронного сродства атомов, $\varphi$ — работа выхода поверхности, $g_p$ и $g_a$ — статистич. веса элемента в ионном и соответственно в атомном состояниях. Авторами производилось сравнение токов отрицательных ионов двух элементов — Br и S, которое позволяет определить разность $S_{\mathrm{Br}} - S_{\mathrm{S}} = T/5040\,[\lg (I_{\mathrm{Br}^-}/I_{\mathrm{S}^-}) + \lg (n_{\mathrm{S}} g_{a\mathrm{Br}} g_{p\mathrm{S}} / n_{\mathrm{Br}} g_{p\mathrm{Br}} g_{a\mathrm{S}})]$ и, следовательно, если известны $S_{\mathrm{Br}}$, статистич. веса и потоки атомов — величину $S_{\mathrm{S}}$. Мол. пучки NaBr и $Na_2S$ поочередно направлялись на вольфрамовую нить, нагретую до $T = 1800—2300°$. Исследование продуктов поверхностной ионизации производилось на масс-спектрометре с высокой чувствительностью, позволяющем установить: $I_{\mathrm{Br}^-}/I_{\mathrm{S}^-}$ — по ионным токам $Br^-$ и $S^-$; $n_{\mathrm{Br}}/n_{\mathrm{S}}$ — по ионным токам $Na^+$ из обоих в-в при предположении, что на поверхности происходит полная диссоциация молекул NaBr и $Na_2S$. Считая, что $g_{a\mathrm{Br}} = 4$, $g_{p\mathrm{Br}} = 1$, $g_{a\mathrm{S}} = 8$, $g_{p\mathrm{S}} = 4$, авторы нашли $S_{\mathrm{Br}} - S_{\mathrm{S}} = 1{,}23 \pm 0{,}1$ *эв*, и, так как $S_{\mathrm{Br}} = 3{,}6$ *эв*, $S_{\mathrm{S}} = 2{,}3_7$ *эв*. Е. Франкевич

31408. **Фотоионизация паров некоторых органических соединений. Вилесов Ф. И., Теренин А. Н.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 744—746

Измерялись первые потенциалы ионизации ряда органич. соединений. Ионизация производилась светом Н-лампы, монохроматизированным дифракционной решеткой (600 штрихов на 1 *мм*). Для регистрации ионов использовались следующие методы: 1) конденсатора — измерение тока электрометрич. усилителем, 2) ионизационной камеры с газовым усилением и 3) счетчика Гейгера. Получены следующие потенциалы ионизации (в *эв*; точность 0,02—0,03 *эв*): $C_6H_6$ 9,24; $C_6H_5CH_3$ 8,81; *о*-$C_6H_4(CH_3)_2$ 8,56; *м*-$C_6H_4(CH_3)_2$ 8,59; *п*-$C_6H_4(CH_3)_2$ 8,44; $C_6H_3(CH_3)_3$ 8,41; $C_6H_2(CH_3)_4$ 8,05; $C_6H(CH_3)_5$ 7,92; $C_6H_5—NH_2$ 7,69; $C_8H_5—NH—NH_2$ 7,64; *м*-толуидин 7,50; $C_6H_5—NH—CH_3$ 7,34; $C_6H_5—N(CH_3)_2$ 7,14; $C_6H_5CH_2—NH_2$ 8,64; $C_6H_5—OH$ 8,52; нафталин 8,14; $C_6H_5—HCO$ 9,60; хинон 9,67; $NH_2—NH_2$ 9,56; ($H_2CO$) мономер 10,90; ($H_2CO$) димер 10,51; $(CH_3)_2C{=}O$ 9,71; $CH_3HC{=}O$ 10,20; $CH_3C_2H_5C{=}O$ 9,55; $CH_3C_3H_7C = O$ 9,47; $(C_3H_5)_2O$ 9,65; $CH_3C_4H_9OC = O$ 9,56. Е. Франкевич

31409. **Потенциалы ионизации некоторых органических молекул. V. Гетероциклические соединения, содержащие азот. Омура, Баба, Хигаси, Канаока** (Ionization potentials of some organic molecules. V. Heterocyclic compounds containing nitrogen. Omura Itiro, Baba Hiroaki, Higasi Keniti, Kanoaka Yuichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 633—637 (англ.)

Изучалось влияние заместителей на потенциалы ионизации гетероциклич. соединений. На масс-спектрометре методом крит. наклона измерены первые потенциалы ионизации пиридазина (*о*-$C_4H_4N_2$) (9,86±0,05 *эв*), пиримидина (*м*-$C_4H_4N_2$) (9,91±0,05 *эв*), пиразина (*п*-$C_4H_4N_2$) (10,01 ± 0,02 *эв*), *s*-триазина ($C_3H_3N_3$) (10,07±0,05 *эв*), 2,3-лутидина (2,3-диметилпиридин, $C_7H_9N$) (9,68 ± 0,02 *эв*), 2,4-лутидина (9,43 ± ±0,02 *эв*) и 2,6-лутидина (9,57±0,02 *эв*). Дана качеств. интерпретация изменений потенциалов ионизации в изученных соединениях при предположении, что эти потенциалы определяются несвязывающими электронами атомов N. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 16765. Е. Франкевич

31410. **Молекулярные колебания и стандартное отклонение межатомных расстояний в бензоле. Бастиенсен, Цывин** (Molecular vibrations and standard deviation of interatomic distances in benzene. Bastiansen O., Cyvin S. J.), Nature, 1957, **180**, № 4593, 980—981 (англ.)

Электронографически сектор-микрофотометрич. методом определены среднеквадратичные отклонения атомов из положения равновесия в молекуле бензола, предполагая колебания гармоническими. Полученные значения хорошо согласуются со значениями, найденными ранее (Karle J., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 65), а также со значениями, вычисленными из частот колебаний молекулы бензола (РЖХим, 1957, 59934). В. Спиридонов

31411. **Исследование, применимости закона Беера при поглощении света в дальней ультрафиолетовой области в $O_2$ и $N_2$. Грейнер** (Untersuchungen über die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes bei der Absorption von extrem ultraviolettem Licht in $O_2$ und $N_2$. Greiner Horst), Z. angew. Phys., 1957, **9**, № 9, 434—437 (нем.)

В связи с возможностью хим. изменений в газах при поглощении света (напр., диссоциация) исследовалась применимость закона Беера в вакуумной УФ-области для $O_2$ и $N_2$. Приведенный к нормальным условиям коэф. поглощения $k$ для $O_2$ практически не зависит от $p$ в области континуума Шуманна — Рунге. Зависимость $k$ от $p$ для $O_2$ и $N_2$ при $\lambda = 835$ А и для $N_2$ при $\lambda = 760$ А объясняется недостаточной разрешающей силой использованного спектрографа. Приведены измеренные значения $k$ (*см*$^{-1}$) для $O_2$ (1-я цифра — $\lambda$ (А), 2-я — $k$): 1550—200,5; 1402,73—331; 1393,73—343; 1371,29—299; 760—464. Критически рассмотрены результаты предшествовавших исследователей. В. Коряжкин

31412. **О теоретическом выводе закона затухания люминесценции при резонансном тушении. Антонов-Романовский В. В., Галанин М. Д.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 389—391

Дан более подробный вывод закона затухания люминесценции при резонансном тушении в конц. р-рах люминесцирующих в-в (РЖХим, 1956, 12469). Авторы считают неправильными возражения Б. Я. Свешникова (РЖХим, 1957, 47485) против справедливости этого закона. В. Ермолаев

31413. **Выход фотолюминесценции растворов. Яблонский** (Yield of photoluminescence of solutions. Jabłoński A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 5, 513—517 (англ.; рез. русск.)

Доказано, что выход фотолюминесценции р-ра $\eta$, содержащего $n$-групп центров люминесценции, может быть выражен следующим образом: $\eta = \sum_{i=1}^{n} P_i \eta_i$, где $P_i$ ($i = 1, 2, \ldots, n$; $\sum_{i=1}^{n} P_i = 1$) — распределение возбуждающей энергии, поглощаемой р-ром в единицу времени между $n$-группами, а $\eta_i$ — выход фотолюминесценции центров $i$-той группы. В случае, когда вероятность возбуждения одинакова для центров всех групп, как это в общем можно принять для центров, разнящихся

единственно конфигурацией тушителей, окружающих идентичные люминесцентные молекулы, $P_i$ обозначает относительную численность центров группы $i$ в данном р-ре. Для самой простой модели центра, состоящей из люминесцентной молекулы с активной сферой, можно для $P_i$ принять распределение Смолюховского $P_i = \exp(-\nu)(\nu^i/i!)$ $(i = 0, 1, 2, \ldots)$, где $i$ — число тушителей, находящихся в активной сфере центров $i$-той группы, а $\nu = Nv$ ($N$ — конц-ия р-ра, $v$ — объем активной сферы). Если объем активной сферы подобран так, что вероятность тушения одним тушителем, находящимся в активной сфере, является в среднем равной обратному времени жизни молекулы в возбужденном состоянии в группе $i = 0$, а также, если примем, что вероятность тушения пропорциональна числу тушителей в активной сфере, то получим следующую зависимость относительного выхода от конц-ии тушителя $\eta/\eta_0 = \exp(-\nu)\sum_{i=0}^{\infty}\nu^i/(i+1)!$, где $\eta_0$ обозначает выход для $\nu = 0$. Несмотря на то, что эта ф-ла была получена при далеко идущих упрощениях, она согласуется весьма хорошо с результатами опытов. Используя последнюю ф-лу, можно вычислить, на основании результатов опытов, радиус активной сферы для конкретных случаев. Необходимо заметить, что также хорошо согласуется с опытами кривая, основанная на теории Фёрстера (Z. f. Naturforsch., 1949, **4a**, 321). Более значительная разница выступает лишь в области наибольших конц-ий, для которых, однако, экспериментальные точки отсутствуют. См. также РЖХим, 1956, 64544. Резюме автора

31414. **Спектры флуоресценции водных растворов уранилнитрата при комнатной температуре. Пант, Кханделвал** (Fluorescence spectra of aqueous solutions of uranyl nitrate at room temperature. Pant D. D., Khandelwal D. P.), Current Sci., 1957, 26, № 9, 282—283 (англ.)

Исследовались спектры флуоресценции водн. р-ров уранилнитрата (I) при 10°. Показано, что при большой конц-ии I (1,97 *M*) или при добавлении к разб. р-ру I (0,085 *M*) большого кол-ва конц. $HNO_3$ (30 об.%) вместо известных прежде α-полос в спектре флуоресценции I появляются новые β-полосы, а при разбавлении р-ров до 0,025 *M* или при добавлении NaOH — γ-полосы, сдвинутые в УФ-область по отношению к β-, α-, β- и γ-полосы обратимо переходят друг в друга при изменении pH р-ра. Появление β-полос авторы связывают с образованием анионных комплексов, а γ-полос — с гидролизом иона уранила. Сходные явления наблюдаются и при низкой т-ре. В. Ермолаев

31415. **Поглощение и люминесценция кристаллов бензола и дейтеробензола при 20° K. Змерли, Пуле, Пестей** (Absorption et luminescence des cristaux de benzène et de deutérobenzène à 20° K. Zmerli Adnan, Poulet Henri, Pesteil Paul), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 5, 517—520 (франц.)

С помощью кварцевого компенсатора было установлено, что орторомбич. кристалл бензола (I) и бензола-$d_6$ (II) оптически положителен и хорошо кристаллизуется в виде пластинок, поверхность которых перпендикулярна оси *b* решетки. Чисто электронный переход 0—0 в спектре поглощения таких пластинок состоит из двух полос, поляризованных вдоль осей *a* и *c* решетки: **I** 37 798 и 37 842 *см*$^{-1}$ и **II** 3800 и 38 040 *см*$^{-1}$. Эти полосы, соответствующие экситонному поглощению, сопровождаются семью более слабыми линиями, которые относятся к вращательным качаниям молекулы. В исследованных спектрах поглощения авторы не обнаружили регулярной структуры, которую можно было бы приписать колебаниям молекулы. При исследовании спектров люминесценции (СЛ) этих же кристаллов была обнаружена изменчивость для различных образцов. В СЛ монокристаллов начальными являются полосы, положение которых может быть получено вычитанием из частоты переходов 0—0 колебательных частот основного состояния **I** 608 и 992 и **II** 577 и **943** *см*$^{-1}$. СЛ быстрозамороженных поликристаллов начинаются с полос **I** 37 112 и **II** 37 304 *см*$^{-1}$ и очень сложны. С другой стороны, СЛ поликристаллов, выращенных без доступа воздуха, идентичны спектрам монокристаллов. Авторы считают, что спектры быстрозамороженных поликристаллов связаны с адсорбированным ими воздухом. В. Броуде

31416. **Прозрачность смешанных солей. 1. Харада, Масудзава** (Harada Takeo, Masuzawa Tsutomu), Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1956, **10**, № 5, 234—239 (японск.; рез. англ.)

На фотоэлектрич. спектрофотометре была измерена преломляющая способность (ПС) в области 400—720 *мμ* смешанных солей и рассчитана прозрачность по Джадду $W_J$ ПС: *R* и *B* тех же образцов была измерена также с использованием более простой аппаратуры (AEM-1) соответственно с красным и синим фильтрами. По ур-нию $W_A = 50 + (R + B)/4 - k(R - B)$ были определены значения прозрачности по Сперману $W_A$. Эти значения согласуются со значениями $W_J$ и визуальными наблюдениями. Резюме авторов

31417. **Оптическое исследование гидратов молекулярного кислорода в воде. Хейдт, Джонсон** (Optical study of the hydrates of molecular oxygen in water. Heidt Lawrence J., Johnson Ann Marie), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 21, 5587—5593 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1957, 60203) измерены молярные коэф. поглощения $O_2$, растворенного в воде в области 2000—2150 Å в интервале 10—65°. Проведенные для сравнения измерения поглощения воды, насыщенной He, показали наличие слабого поглощения в области 2000—2300 Å, возрастающего при уменьшении λ и повышении т-ры, отнесенного к уширению 1-го электронного перехода $H_2O$. При насыщении воды $O_2$ обнаружено обратимое усиление поглощения с уменьшением λ и ростом т-ры, значительно большее, чем при насыщении He и независящее от конц-ии $O_2$. Наблюдаемые закономерности объясняются образованием гидратов $O_2$ двух типов, которые при т-ре 37° присутствуют в одинаковых кол-вах. Изменение соотношения этих двух гидратов объясняет изменение $\Delta H$ образования гидрата с т-рой (—3,73 *ккал* при 10° и —1,29 при 65°). Авторы приходят к выводу, что один из гидратов имеет состав $O_2 \cdot H_2O \cdot aq$, а 2-й — $O_2 \cdot 2H_2O \cdot aq$. Найдены $\Delta H$, $\Delta F$ и $\Delta S$ образования обоих гидратов. Авторы предлагают для моногидрата структуру в виде пятичленного кольца, а для дигидрата — цепочечную структуру с водородными связями, причем энергия водородной связи оценивается на основании $\Delta H$ образования гидратов 7,2 *ккал*. Авторы указывают на возможность образования аналогичных сольватов при растворении галогенов в $H_2O$ или парафиновых углеводородах. М. Дяткина

31418. **Спектры поглощения Co(3+). Аммино-комплексы, содержащие в качестве лигандов остатки двухосновных кислот. Ёнэда, Кобаяси** (Yoneda Hayami, Kobayashi Masahisa), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 11, 1192—1195 (японск.)

31419. **Ультрафиолетовые спектры поглощения иона $Fe^{3+}$ и первого продукта его гидролиза в водных растворах. Тернер, Майлс** (The ultraviolet absorption spectra of the ferric ion and its first

hydrolysis product in aqueous solutions. Turner R. C., Miles Kathleen E.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 9, 1002—1009 (англ.)

Получены УФ-спектры $Fe^{3+}$ и $FeOH^{2+}$ в водн. р-ре $HClO_4$ при разных конц-иях $Fe^{3+}$. У $Fe^{3+}$ имеются 2 полосы поглощения при 240 и < 200 *мμ*, а у $FeOH^{2+}$ — при 300 и 205 *мμ*. Определена $K_c$ гидролиза $Fe^{3+}$ при 25°, равная $3{,}40 \cdot 10^{-3}$. М. Дяткина

31420. **Спектр поглощения комплексов двухвалентных металлов. 1. Спектр поглощения комплексов Ni с координационным числом 6. 2. Спектр поглощения комплексов Ni с координационным числом 6 (продолжение). 3. Нарушение порядка в спектрохимических рядах комплексов меди. 4. Спектр поглощения различных комплексов металлов с $\alpha^1$-дипиридилом.** Ито (Ito Hisao), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 1383—1402 (японск.)

31421. **Заметка о полимеризации красителей в растворе.** Матага (Note on the polymerization of dyes in solution. Mataga Noboru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 4, 375—379 (англ.)

Исследованы спектры поглощения р-ров 2,8-диаминоакридина (I) и 2,8-*бис*-диметиламиноакридина (II) в пиридине, этаноле, бутаноле и акрилонитриле, в диапазоне 300—500 *мμ*. Конц-ия р-ров варьировала в пределах $10^{-6}$—$10^{-2}$ *моль/л*. Установлено, что эти красители полимеризуются в органич. р-рителях; степень полимеризации заметно зависит от структуры красителей и р-рителей. Тенденция к ассоциации выражена у I сильнее, чем у II; она не коррелирует (также как и гипсохромный сдвиг спектральных полос поглощения полимеров) с силами осцилляторов полос соответствующих мономеров. Это справедливо также по отношению к различным ионам красителей в водн. р-рах. Л. Беленький

31422. **Спектр поглощения 2,5-диметилфурана в близкой ультрафиолетовой области.** Сантхамма (The near ultra-violet absorption spectrum of 2:5-dimethyl furan. Santhamma V.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 8, 1061—1064 (англ.)

Исследованы спектры паров 2,5-диметилфурана (I) в слоях 2, 5, 30, 50 *см* при т-рах —15, 0, 28, 30, 60, 80°. В области 2500—2250 Å выделено 6 групп полос поглощения. Полоса перехода 0—0 лежит при 40541 $см^{-1}$. С длинноволновой стороны от полосы 0—0 найдено несколько полос, отвечающих колебаниям в основном состоянии и согласующихся с частотами комб. расс. Найдены 4 частоты полносимметричных колебаний кольца фурана (II) в основном и возбужденном состояниях, которые близки к соответствующим частотам других замещ. II. Частота 784 $см^{-1}$ связывается с группой $C—CH_3$, о чем свидетельствует близость ее к таким же частотам колебаний в молекулах толуола и ксилолов. Частоты 1571 и 1532 $см^{-1}$ приписываются колебаниям C—H. Наблюдаемые интервалы в 60—190 $см^{-1}$ между полосами внутри отдельных групп могут быть частично интерпретированы как разности частот основного и возбужденного состояний. Интервалы в 10—13 $см^{-1}$, по-видимому, связаны с вращательной структурой. В. Броуде

31423. **Спектры поглощения ароматических производных метана.** Валяшко Н. А., Лаврушин В. Ф., Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1946, 76, 97—104

Для установления факта взаимодействия между бензольными циклами в ароматич. производных метана исследованы УФ-спектры толуола, этил-, *изо*пропил- и *трет*-бутилбензола, дифенилметана, метил- (I) и диметилдифенилметана (II), трифенилметана, тетрафенилметана (III), метилдифенил-(IV) и трифенилкарбинола (V) в $C_2H_5OH$ и $C_2H_5OH + C_2H_5ONa$, причем найдено избирательное поглощение в средней УФ-области. Сравнение интенсивностей полос поглощения всех изученных в-в и полосы толуола обнаружило отклонение от аддитивности тем больше, чем больше ароматич. ядер в молекуле, на основании чего сделано предположение о взаимодействии бензольных циклов через посредство алифатич. атома C. I синтезирован из $C_6H_6$ и $(CH_3CO)_2O$ по Фриделю — Крафтсу, т. кип. 136°/12 *мм*, 270°/760 *мм*. II получен аналогичной конденсацией $C_6H_6$ и 2,2-дихлорпропана, т. кип. 282°. III получен конденсацией V и анилина, т. пл. 282° (из дихлорэтана). IV синтезирован по Гриньяру из $C_6H_5MgBr$ и $CH_3COOC_2H_5$, т. пл. 83° (из сп.). А. Сергеев

31424. **Изучение поглощения света. Часть II. Ультрафиолетовые спектры поглощения замещенных бензойных кислот и фенилбензоатов. Форбес, Шератт. Часть III. Строение и светопоглощение тризамещенных производных бензола. Часть IV. Влияние пространственных конформаций на электронные спектры (полосы B) сопряженных систем. Форбс, Мюллер. Часть V. Связь мезомерного эффекта и ультрафиолетовых спектров поглощения. Форбс, Ралф. Часть VI. Значения эффективных радиусов несвязанных атомов в растворе. 1. Некоторые предварительные наблюдения. Форбс, Мюллер** (Light absorption studies. Part II. Ultraviolet absorption spectra of substituted benzoic acids and phenyl benzoates. Forbes W. F., Sheratte M. B. Part III. Structure and light absorption of trisubstituted benzene derivatives. Part IV. The effect of sterically hindered conformations on the electronic spectra (B-bands) of cojugated systems. Forbes W. F., Mueller W. A. Part V. The relation of mesomeric effects and ultraviolet light absorption spectra. Forbes W. F., Ralph Audrey S. Part VI. The effective interference values of non-bonded atoms in solution. 1. Some preliminary observations. Forbes W. F., Mueller W. A.), Canad. J. Chem., 1955, 33, № 12, 1829—1839; 1956, 34, № 9, 1340—1346, 1347—1355; № 10, 1447—1456; № 11, 1542—1552 (англ.)

*II*. Получены и рассмотрены с точки зрения электронного и стерич. влияния заместителей УФ-спектры *п*-, *м*-, *о*-замещ. бензойных к-т (I), ацетанилидов (II) и сложных эфиров (III) вида ACOOB, где A и B — бензольные кольца, содержащие заместители. Рассмотрение УФ-спектров I обнаруживает батохромный сдвиг *B*-полосы (~230 *мμ*) и увеличение ее интенсивности соответственно мезомерному эффекту заместителя (J > Br > Cl > F). Вследствие отрицательного мезомерного эффекта нитрогруппы, $NO_2C_6H_4OOH$ не обнаруживает увеличения интенсивности *B*-полосы. Для *м*-I и *о*-I характерно, как правило, гипсохромное смещение и снижение интенсивности *B*-полосы. У первых это связано с увеличением индуктивного эффекта, а у вторых — как электронным влиянием заместителей, так и стерич. препятствиями в случае громоздких заместителей. Спектры *м*-II очень похожи на спектр незамещ. ацетанилида. Исключением является $NO_2C_6HNHCOCH_3$. Повышение интенсивности *B*-полосы в этом случае объясняется отрицательными индуктивным и мезомерным эффектами нитрогруппы. В случае *о*-II вид спектров зависит как от электронного, так и от стерич. эффектов. В спектрах III рассматриваются две полосы, обусловленные электронными переходами в кольцах A и B. Эти спектры обсуждаются подобно I и II. Е. Переслени

*III*. Ранее установлено, что спектральные свойства ряда однозамещ. ацетофенонов и I могут быть объяснены стерич. взаимодействием обоих заместителей; это толкование распространено на УФ-спектры поглощения тризамещ. производных бензола. Авторы по-

лагают, что: в отсутствие пространственных затруднений *о*- и *n*-двузамещ. производные имеют приблизительно одинаковые спектры; УФ-спектры очень чувствительны к стерич. факторам: 1) слабые влияния изменяют только ε; 2) более сильные, наряду с этим, вызывают сдвиг λ(макс.) (наиболее частый тип); 3) очень сильные почти полностью исключают сопряжение, и отдельные части молекул поглощают независимо друг от друга; для иллюстрации приведены λ(макс.) ряда двузамещ. производных. Следовательно, характер изменений спектров позволяет судить о характере пространственных влияний; объяснение на основании только электронного взаимодействия недостаточно. Так как первая первичная полоса поглощения (*B*) β-резорциловой к-ты близка к соответствующей полосе *n*-оксибензойной к-ты, *о*-OH не влияет существенно на спектр. Вторичная полоса (*C*) сравнительно мало чувствительна к слабым стерич. влияниям и сильно чувствительна к образованию H-связей.

*IV*. Найдено, что предложенное ранее ур-ние для расчета межплоскостного угла соединений, в которых наблюдаются пространственные затруднения, из спектральных данных $\varepsilon/\varepsilon_0 = \cos^2(\Theta_1 - \Theta_2)$ пригодно для тех соединений, у которых *s-цис-* и *s-транс*-формы энергетически равноценны (симметричные замещ. ацетофеноны и бензальдегиды, *о*-замещ. дифенилы). Для соединений с энергетич. неравноценными *s*-изомерами предложено ур-ние $\varepsilon/\varepsilon_0 = {}^1/_2[\cos^2(\Theta_1 - \Theta_2) - \cos^2(\Theta_3 - \Theta_4)]$ и рассчитаны межплоскостные углы для 2- (IV) и 4-метил-, 2,4- и 2,6-диметилбензальдегидов, 2- (V) и 4-метил-, 2,4- и 2,6-диметил- и 2,4,6-триметилацетофенонов; даны схемы электронных переходов между основным и возбужденным состояниями IV и V. Ур-ние позволяет установить связь между относительными значениями ε и числом возможных плоских конформаций. Результаты, полученные при помощи нового ур-ния, привели к значению эффектного радиуса H, согласующемуся с полученным из спектральных данных независимым путем.

*V*. Предложено электронные взаимодействия (ЭВ), пропорциональные электроотрицательностям участвующих атомов и уменьшающиеся с расстоянием между взаимодействующими центрами обозначать как индуктивный эффект (ИЭ), а ЭВ, вызывающие резонансные формы — как мезомерный эффект (МЭ). ИЭ и МЭ влияют на основное и возбужденное состояния. Поскольку для галогенпроизводных бензола найдено, что легкость появления полярных структур следует порядку J > Br > Cl > F (порядок понижения энергии возбужденных состояний), а ИЭ следует обратному порядку, по-видимому, характер спектральных изменений определяется преимущественно МЭ. Исследование УФ-спектров поглощения (*B*-полос) в-в общей ф-лы *n*-$RC_6H_4X$ (R — COOH, H, $NHCOCH_3$, $N(CH_3)_2$, $COCH_3$, CHO; X — H, F, Cl, Br, J) (**VI**) в абс. спирте подтвердило возможность определения МЭ из спектральных данных, а также преобладание его влияния в **VI** (см. часть IV). Вследствие ряда причин оценка МЭ по ДМ, $pK_a$ или скорости р-ции менее надежна, чем спектральным методом. Авторы делают вывод, что МЭ в основных состояниях **VI** играет малую роль, вследствие же приблизительного равенства уровней энергии **VI** в этих состояниях он необходимо должен иметь преобладающее значение в возбужденных состояниях. Приведены λ(макс.) и ε **VI**.

*VI*. Определение миним. эффективных радиусов H, O (в CO-группе) и $CH_3$-группы из спектральных данных произведено несколькими независимыми способами; на примере производных бензальдегида, ацетофенона и дифенила в нейтр. р-ре найдено: H = 0,95±±0,1; O (в CO-группе) = 1,0±0,15; $CH_3$ = 1,7±0,2 A. Подробно обсуждается вопрос зависимости величины эффективных радиусов от типа ковалентной связи, природы партнера, т-ры, ассоциации с молекулами р-рителя, pH и др., а также зависимости между потенциальной энергией и расстоянием между двумя несвязанными атомами. Часть I см. РЖХим, 1957, 76408. А. Сергеев

**31425. Теория ангармонического осциллятора.** **Висванатхан** (The theory of the anharmonic oscillator. Viswanathan K. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 3, 203—217 (англ.)

В 1-й части решена задача классич. механики о колебании системы с потенциальной функцией $V = (^1/_2)k_1x^2 + (^1/_6)k_2x^3$. Составление и интегрирование ур-ния движения приводит к ф-ле для смещения $x$. $x$ выражено через эллиптич. функцию Якоби, разложенную в ряд Фурье. Получены ф-лы для циклич. частоты ω, отличающейся от $(k_1/m)^{1/2}$, и для среднего отклонения $\langle x \rangle$ от положения равновесия. ω и $\langle x \rangle$ являются соответственно убывающей и возрастающей функциями от полной энергии. Во 2-й части функция $V$ подставлена в ур-ние Шредингера, решаемое по методу Вентцеля, Крамерса, Бриллюэна. Выражение $(n + {}^1/_2)h$ связано с собственными значениями ε трасцендентным ур-нием, решение которого дает значение ε для каждого $n$. После некоторых упрощений получена ф-ла $\varepsilon = (n + {}^1/_2)h\nu - (5/96)k_2^2h^2\nu(n + {}^1/_2)^2/\pi(mk_1^5)^{1/2}$. Составлено и решено классич. ур-ние движения системы с потенциальной функцией Морзе. Выведены ф-лы для зависимости смещения от времени, частоты колебаний и зависимости амплитуд гармоник от полной энергии. Сопоставлены ф-лы для частот колебательных переходов квантового осциллятора Морзе и частот классич. колебаний. М. Ковнер

**31426. Расчет и интерпретация колебательных спектров циклогексана и некоторых его дейтерозамещенных. Александров Г. А.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 3, 202—210

Для молекулы циклогексана принята «креслообразная» модель с симметрией $D_{3d}$ и частотами типов $6A_{1g}+5A_{2u}+8E_g+3A_{1u}+2A_{1g}+8E_u$. После введения координат симметрии функция потенциальной энергии содержит 450 силовых постоянных, для определения которых имеется всего 38 частот. Поэтому многие силовые постоянные приняты равными нулю, а другие найдены по методу вариации. На основании расчета дана полная интерпретация ИК-спектров и спектров комб. расс. $C_6H_{12}$, $C_6D_{12}$, $C_6H_{11}D$, отличающаяся от предложенной в работах Ларноди (Larnaudie M., C. r. Acad. sci., 1950, **231**, 1292; 1951, **232**, 316; РЖХим, 1955, 9020) и хорошо согласующаяся с правилом произведений. М. Ковнер

**31427. О кривых потенциальной энергии карбоновых кислот. Кукурезяну** (Asupra curbelor de energie potențială ale acizilor carboxilici. Cucurezeanu I.), Studii şi cercetări fiz. Acad. RPR, 1957, 8, № 2, 163—169 (рум.; рез. русск., франц.)

Доказывается, что теория обратного раздвоения не применима к циклич. димерам карбоновых к-т (ДКК), и ДКК не имеют кривых с двумя минимумами потенциала. На основании интерпретации, данной автором (РЖХим, 1958, 20399) дублету частот 2990 и 3020 *см*$^{-1}$, как принадлежащему группе $CH_3$, а не группе OH уксусной к-ты, и на основании спектроскопич. проявлений группы OH в виде структурной широкой полосы, включенной в водородную связь, показывается, что ДКК не присущи кривые с двумя потенциальными минимумами, и, следовательно, атом H, включенный в групу O—H...O этих димеров, не имеет двух положений равновесия. Автор принимает гипотезу (РЖХим, 1954, 32025) относительно существования нескольких положений равновесия атома

H и на этом основании допускает существование кривой потенциальной энергии с несколькими неидентичными и различной глубины минимумами.

Из резюме автора

31428. **«Чувствительные» колебательные частоты. Часть 2. Частоты метиленовой и метиновой групп и их связь с электроотрицательностью. Уилмсхерст** («Sensitive» vibrational frequencies. Part 2. The methylene and methine frequencies and their relation to electronegativity. Wilmshurst J. K.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 937—941 (англ.)

Для каждого из четырех типов деформационных колебаний метиленовой группы в дигалоидометиленах зависимость частоты колебаний от суммы электроотрицательностей двух атомов галогенов описывается одной кривой для различных молекул. В случае других метиленовых соединений, как напр. $CH_2(CN)_2$, частоты соответствующих колебаний ложатся на те же кривые, если использовать «электроотрицательности групп» (CN и др.), полученные ранее (часть I, РЖХим, 1957, 68186) по частотам метильных групп. В диметиленовых соединениях взаимодействуют лишь колебания одного типа, что приводит к удвоению колебаний, причем среднее значение частоты приближенно сохраняется. Аналогичная зависимость частоты от суммы электроотрицательностей заместителей наблюдается также для деформационных колебаний CH в соединениях типа HCXYZ, где XYZ — атомы галогенов или другие группы, тогда электроотрицательность» атомов берется такой же, как для метильных и метиленовых соединений.

Т. Бирштейн

31429. **Колебательный спектр и строение тетраметилдитиодифосфина. Губо, Рейнхардт, Бьянки** (Das Schwingungsspektrum und die Struktur des Tetramethyldithio-diphosphins. Goubeau J., Reinhardt H., Bianchi D.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 12, № 5-6, 387—392 (нем.)

Строение тетраметилдитиодифосфина может быть представленно в двух формах: 1) группы P—P и P = S; 2) группы — P—S—S—P. У каждой структуры возможны поворотные изомеры. С целью установления строения данного в-ва получены спектр. комб. расс. и ИК-спектр. Спектры согласуются с *транс*-формой 1, которая относится к точечной группе $D_{2h}$. Е. Попов

31430. **Колебательный спектр и силовые постоянные $P_4S_3$. Гердинг, Марсен, Нобел** (The vibrational spectrum and force constants of $P_4S_3$. Gerding H., Maarsen J. W., Nobel P. Chr.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 9-10, 757—768 (англ.)

Исследованы спектр. комб. расс. $P_4S_3$ в твердом и жидком состояних и в р-ре $CS_2$ и ИК-спектр. На основе визуальной оценки поляризации линий наблюденные частоты отнесены к представлениям группы $C_{3v}$($см^{-1}$): $A_1$ 442, 420, 290 и 87; $E$ 486, 384, 341, 221 и 154. По методу Вильсона вычислены основные постоянные, которые значительно меньше полученных по ф-лам Бэджера и Горди. Вычисленные частоты удовлетворительно совпадают с экспериментальными.

Е. Попов

31431. **Инфракрасный спектр и спектр комбинационного рассеяния пятихлористого фосфора. Уилмсхерст, Бернстейн** (Infrared and raman spectra of phosphorus pentachloride. Wilmshurst J. K., Bernstein H. J.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 661—664 (англ.)

Получены ИК-спектры газообразного $PCl_5$ (I) в области 8—33 μ и р-ра I в $CS_2$ в области 5—24 μ и спектр комб. расс. насыщ. р-ра I в бензоле и определены степени деполяризации линий. Наблюденные частоты отнесены к представлениям группы $D_{3h}$ и к основным колебаниям связей и углов (в $см^{-1}$, Cl и Cl′ — экваториально и аксиально расположенные атомы хлора): $a_1'$ 394 вал. кол. P — Cl и P — Cl′; $a_2''$ 465 асимм. вал. кол. $PCl_2'$ (176 рассчитанных неплоск. деф. кол. $PCl_3$, активных только в ИК-спектре); $e'$ 592 асимм. вал. кол. P — Cl, 335 линейных деф. кол. $PCl_2'$, 100 плоск. деф. кол. $PCl_3$, 280 деф. кол. Cl′PCl. Идентифицированы также обертоны и составные частоты. Вычислены следующие силовые постоянные (в $10^5$ *дн/см*): $K_r$(P — Cl) 2,892, $K_r'$ (P — Cl′) 1,805, $K_\alpha$ (Cl — Cl — Cl) 0,111, $K_\beta$ (Cl′ — — P — Cl) 0,449, $g_r$ 0,236 и $g_r'$ 1,440. В интервале т-р 298—1500°K вычислены термодинам. функции: $H°—E_0°/T$, $F° — E_0°/T$, $S°$ и $C_p°$. Для р-ции $PCl_3$ (газ) + $Cl_2$ (газ)= = $PCl_5$ (газ) определена $\Delta E_0° = -20525 \pm 160$ *кал/моль* Независимость $\Delta E_0°$ от т-ры подтверждает сделанны. авторами отнесения частот. Е. Попов

31432. **Измерение вторичных интерферометрических стандартов длин волн в ближней инфракрасной области. Ранк, Беннетт, Беннетт** (Measurement of interferometric secondary wavelength standards in the near infrared. Rank D. H., Bennett J. M., Bennett H. E.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 7, 477—484 (англ.)

Проведено точное интерферометрич. определение длин волн ряда линий Hg и HCN в ближней ИК-области спектра. Измерения проведены «методом стадий», заключающимся в определении давления воздуха между эталонными пластинками, при котором достигается максимум или минимум регистрируемого излучения. При применении интегрального детектора точность измерений длин волн была такой же, как в фотографич. области при использовании пленок с большим отражением. Разработан метод, позволяющий измерять линии поглощения интерферометрически относительно линии испускания. Измерены 3 линии $Hg^{198}$ в испускании (в $см^{-1}$): 9859, 4342 ± 0,002, 7366, 866±0,005; 6535, 8855±0,002; длины волн линий: $P$ (16), $P$ (10), $P$ (1), $R$ (7), $R$ (14), $R$ (17); полосы (002) HCN в поглощении относительно линии $Hg^{198}$ λ 5460 A. По результатам измерений в HCN, при использовании значений $B'$ и $B''$, определенных ранее путем измерения линий с высокими $J$ (РЖХим, 1956, 21888, 36258), найдено значение частоты $\nu_0$ начала полосы (002) HCN, после чего с новым значением $\nu_0$ пересчитаны $\nu_0 = 6519{,}614 \pm 0{,}003$, $B' = 1{,}45706$; $B'' = 1{,}47822$ $см^{-1}$. Т. Бирштейн

31433. **Инфракрасный спектр твердого сернистого ангидрида. Жигер, Фок** (Infrared spectrum of solid sulphur dioxide. Giguère Paul A., Falk M.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 12, 1833—1835 (англ.)

Получен ИК-спектр твердого $SO_2$ при т-ре жидкого воздуха в области 2—25 μ. Основные частоты (в $см^{-1}$): $\nu_1$ 1144 симм. вал. кол., $\nu_3$ 1310—1322 несимм. вал. кол., $\nu_2$ 528 деф. кол., смещены по сравнению со спектром газа: $\nu_1$ и $\nu_3$ понижаются на 7 и 46 $см^{-1}$ соответственно, а $\nu_2$ повышается на 10 $см^{-1}$. Сложная структура основных полос объясняется влиянием решетки и наличием молекул $S^{34}O_2$. Ю. Егоров

31434. **Основное колебание $N^{15}O$. Флетчер, Биган** (Fundamental of $N^{15}O$. Fletcher W. H., Begun G. M.), J. Chem., Phys., 1957, 27, № 2, 579—582 (англ.)

Исследована основная колебательно-вращательная полоса $N^{15}O$ (в области 1740—1930 $см^{-1}$) на спектрометре с большим разрешением. Вычисленные мол. постоянные находятся в согласии с данными, полученными из микроволнового спектра и изотопного соотношения. Б. Головнер

31435. **Инфракрасные спектры $N^{15}H_3$ и $N^{15}H_4^+$. Морган, Статс, Голдстейн** (Infrared spectra of $N^{15}H_3$ and $N^{15}H_4^+$. Morgan H. W., Staats P. A.,

Goldstein J. H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1212—1213 (англ.)

Получены ИК-спектры $N^{15}H_3$ (газ, давл. ~200 *мм* рт. ст.) и иона $N^{15}H_4^+$ (пленка $NH_4Cl$ получена возгонкой в вакууме и исследовалась при 22 и —190°) на двулучевом спектрометре с призмами из NaCl и LiF. Приведены колебательные частоты для $N^{15}H_3$, $N^{15}H_4^+$, $N^{14}H_3$ и $N^{14}H_4^+$ в области 3350—900 $см^{-1}$ и вычисленные и наблюдаемые значения изотопных сдвигов для этих частот. Найдено, что частота симм. изгибающего колебания $NH_4^+$ (1657 $см^{-1}$) не зависит от изменения массы центрального атома.

Б. Головнер

31436. **Некоторые инфракрасные полосы $D_2S$. Аллен, Плайлер, Блейн** (Some infrared bands of deuterium silfide. Allen Harry C., Jr, Plyler Earle K., Blaine L. R.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, № 3, 211—214 (англ.)

С помощью спектрометра с дифракционной решеткой получен ИК-спектр $D_2S$ в области 3,6 и 5 μ. Поглощение вблизи 5 μ обусловлено полосой (0, 0, 1) с центром при ~ 1906 $см^{-1}$, детальному исследованию которой мешает поглощение атмосферной влаги. Поглощение в области 3,6 μ отнесено к двум перекрывающимся полосам с центрами при 2742,77 (полоса 1, 1, 0) и 2754,44 $см^{-1}$ (полоса 0, 1, 1). Рассчитаны константы возбужденного состояния полосы (1, 1, 0): $A^x = 5{,}478$; $B^x = 4{,}512$; $C^x = 2{,}395$; и полосы (0, 1, 1): $A^x = 5{,}531$; $B^x = 4{,}521$; $C^x = 2{,}405$.

Б. Головнер

31437. **Инфракрасные спектры некоторых соединений, содержащих связи Ti—O—Si, Ti—O—Ti и Si—O—Si. Зейтлер, Браун** (The infrared spectra of some Ti—O—Si, Ti—O—Ti and Si—O—Si compounds. Zeitler Vernon A., Brown Charles A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1174—1177 (англ.)

Получены ИК-спектры $[(C_6H_5)_3SiO]_4Ti$, $[(CH_3)_3SiO]_4Ti$, $[(C_6H_5)_3SiO]_4Si$, $(н\text{-}C_4H_9O)_4Ti$, $(изо\text{-}C_3H_7O)_4Ti$, конденсированного бутоксититанового эфира и $Ti[O_5Si_4(C_6H_5)_8]_2$ (I). Произведено отнесение частот для связей Ti—O—Si (919—926 $см^{-1}$) и Ti—O—Ti (763—820 $см^{-1}$). На основании ИК-спектра I высказано предположение о возможной структуре этого соединения.

Б. Головнер

31438. **Инфракрасный спектр $NT_4Cl$. Морган, Статс, Голдстейн** (Infrared spectrum of $NT_4Cl$. Morgan H. W., Staats P. A., Goldstein J. H.), J. Chem., Phys., 1957, 27, № 5, 1212 (англ.)

Исследовались ИК-спектры ионов $NH_4^+$, $ND_4^+$, $NT_4^+$, $NHT_3^+$ и $NDT_3^+$, полученных при р-ции аммиака, содержащего соответствующий изотоп водорода, с AgCl в газовом разделе (для $NH_3$) или при действии β-излучения (для $NT_3$). Приведены наблюдаемые и вычисленные значения колебательных частот в области 900—3150 $см^{-1}$ (призмы NaCl и LiF).

Б. Головнер

331439. **Инфракрасные спектры ацетатов хрома и меди. Коста, Паулуцци, Пукседду** (Spettri I. R. degli acetati cromoso e rameico. Costa Giacomo, Pauluzzi Ego, Puxeddu Anna), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 7-8, 885—895 (итал.)

Измерены ИК-спектры водн. и безводн. ацетатов хрома и меди. В предположении, что в-ва существуют в виде комплексов $[M(CH_3COO)_2H_2O]_2$, произведено отнесение частот, в частности полоса 3272 $см^{-1}$ отнесена к колебаниям ацетат — координационная вода, а полосы в области 1500—1300 $см^{-1}$ — к деф. кол. метильной группы. В спектрах не была обнаружена полоса 1640 $см^{-1}$, соответствующая деф. кол. $H_2O$. С использованием ранее определенного спектра ацетата натрия на основе валентно-силовой модели рассчитаны силовые коэф. $f_R$ и $f_r + f_r'$ ($f_R$ — силовой коэф. связи C — C, $f_r$ — связи C — O, $f_r'$ — константа взаимодействия двух связей CO): $f_R = 3{,}5$ и 3,5, $f_r + f_r' = 8{,}85 \cdot 10^5$ и $8{,}65 \cdot 10^5$ *дн/см* для ацетата хрома и меди соответственно.

Е. Никитин

31440. **ИК-спектр монофторуглерода. Рюдорф, Бродерсен** (IR-Spektrum des Kohlenstoffmonofluorids. Rüdorff W., Brodersen K.), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 8-9, 595 (нем.)

В ИК-спектре монофторуглерода $(CF)_x$ в области 2—25 μ наблюдается одна интенсивная полоса при 1215 $см^{-1}$, отнесенная к асимм. вал. кол. C—F. Частоты деф. кол. C—F лежат в более далекой ИК-области.

Б. Головнер

31441. **Ифракрасный спектр брома в бензоле. Персон, Эриксон, Баклс** (Infrared spectrum of bromine in benzene. Person Willis B., Erickson Ronald E., Buckles Robert E.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1211—1212 (англ.)

С целью изучения межмолекулярного взаимодействия брома с бензолом получены ИК-спектры 5%-ного р-ра брома в бензоле и р-ра эквимолярных кол-в брома и бензола в дихлорэтилене (с призмой из CsBr). В спектре р-ра брома в бензоле наблюдается полоса с максимумом ~305 $см^{-1}$ и с полушириной 22 $см^{-1}$, отнесенная к комплексу, образованному переносом заряда. Используя константу равновесия для этого комплекса, авторы вычислили интегральный мол. коэф. поглощения $B = 425$ $см^{-1}$ $см^2/ммоль$. Вычисленное с помощью этого значения $B$ и константы равновесия интегральное поглощение комплекса в дихлорэтилене совпадает с наблюдаемым, что подтверждает отнесение этого поглощения к комплексу, образованному переносом заряда.

Б. Головнер

31442. **Об изомерии оксимочевины. IX. Инфракрасные спектры поглощения Кофод** (On the isomerism of hydroxyurea. IX. Absorption spectra in the infrared. Kofod Helmer), Acta chem. scand., 1957, 11, № 7, 1276—1277 (англ.)

Получены ИК-спектры двух изомеров оксимочевины с т. пл. ~140° (I) и ~72° (II) и сравнены со спектром мочевины (III). Спектры всех трех в-в показывают полосы поглощения в области 3300—3400 $см^{-1}$, отнесенные к вал. кол. N—H, и полосу в области 1650—1700 $см^{-1}$, отнесенную к вал. кол. C=O. В спектре I наблюдается интенсивная полоса ~2800 $см^{-1}$, отсутствующая у двух других соединений, и приписываемая ассоциированной группе N—OH. Спектр II в области 600—1500 $см^{-1}$ значительно сложнее, чем спектр III. При более высоких частотах он подобен последнему. На основании наблюдаемых частот и их отнесений, а также ряда хим. и физ. свойств I и II предложены возможные ф-лы двух изомеров оксимочевины: $OC(NH_2)NHOH$ (I) и $OC(NH_2)ONH_2$ (II), которые, однако, требуют дополнительного подтверждения. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 60243.

Б. Головнер

31443. **Исследование строения гидроксамовых кислот и некоторых их производных методом инфракрасной спектрографии. Усова Е. М., Ворошин Е. М.**, Докл. АН СССР, 1957, 113, № 6, 1306—1309

Получены ИК-спектры в области 2,5—13 μ моно- (I) и дибензгидроксамовой к-т (II) (известные и в виде гидроксимовых форм) и трибензгидроксиламина, имеющего кристаллич. α- (III) и β-модификации (IV) неизвестного строения. Спектры I и II имеют частоты 1661 и 1650 $см^{-1}$, соответствующие монозамещенным амидам (группа $C_6H_5$—CO—NH—); а частоты (I) и 3120 $см^{-1}$ (II) отнесены к колебаниям группы NH; 2730 $см^{-1}$ (I) относится к колебаниям группы OH и 1772 $см^{-1}$ (II) к эфирной карбонильной группировке. На основании этих данных соединениям I, II в кристаллич. состоянии приписывается строение, соответствующее гидроксамовой форме. Исследование

условий взаимопревращений III и IV и криоскопич. понижения их точек плавления по методу Сиджвика позволило сделать вывод, что эти формы являются изомерами. Это подтверждается данными по определению дипольных моментов. Анализ ИК-спектров приводит к выводу о гидроксамовой форме III и гидроксимовой форме IV. В. Винокуров

**31444. Сходство между спектрами фуроксанов и нитрозосоединений. Бойер, Тоггуэйлер, Стонер** (Spectrophotometric relationships between furoxanes and nitroso compounds. Boyer J. H., Toggweiler U., Stoner G. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1748—1751 (англ.)

Показано, что между ИК-спектрами поглощения фуроксанов, Ψ- и нормальных ароматич. нитрозосоединений в области 2—25 μ имеется большое сходство. Отнесение, предложенное ранее для фуроксанов (РЖХим, 1956, 54403), подтверждено для циклогексенфуроксана, окталин-2,3-фуроксана, тетрабром-3,4,5,6-циклогексенфуроксана и дифенилфуроксана. В Ψ-*о*- (I) и Ψ-*n*-динитрозобензоле (II), дибром-3,6-Ψ-1,2-динитрозобензоле (III) и Ψ-9,10-динитрозофенантрене (IV) и Ψ-*n*-динитрозобензоле (V) отнесение полос поглощения 1613 (II и III), 1616 (I), 1634 IV и V к азометинной группе не совсем определенно из-за наложения полос поглощения в области 1625—1575 *см*$^{-1}$. Полоса 1540—1475 *см*$^{-1}$ в Ψ-*о*-динитрозоароматич. соединениях отнесена к вал. кол. связи C=C, конъюгированной с нитрозогруппами: при сильной конъюгации II эта полоса поглощения смещается к 1450 *см*$^{-1}$. Двойная полоса у 1470—1420 *см*$^{-1}$ наблюдается в спектрах всех, кроме III, *о*-динитрозоароматич. соединений. Полосы поглощения вал. кол N=O у 1395—1355 *см*$^{-1}$ и вал. кол. C—NO у 1310—1275 *см*$^{-1}$, за исключением спектра нитробензола (VI), наблюдаются в спектрах I, II, III, Ψ-1,2-динитрозонафталина, IV, V и *м*-динитрозобензола (VI). Поглощение 1225—950 и 860—730 *см*$^{-1}$, найденное в спектрах дифенилфуроксана, I, II, V и VI, характерно для замещ. бензольных колец. УФ-спектры имеют больше различий между фуроксанами, Ψ- и нормальными нитросоединениями. Характеристич. поглощение фуроксана находится в области 255—285 *мμ*, в ароматич. Ψ-динитрозосоединениях в области 350—410 *мμ*. Е. Покровский

**31445. Инфракрасные спектры поглощения депсидов. Сообщение I. Поликаффеиловые эфиры хинной кислоты и ее производных. Меда, Валентини** (Spettri di assorbimento infrarossi di depsidi. Nota I. Poliesteri caffeici dell'acido chinico e loro derivati. Meda Francesco, Valentini Luigi), Ann. chimica, 1956, 46, № 9, 703—716 (итал.)

Ввиду того, что элементарный анализ каффеиловых эфиров хинной к-ты (I) и ее лактона — хинида (Ia), из-за наличия кристаллизационной воды не позволил точно различить производные I и Ia (РЖХим, 1957, 23216), проведено исследование ИК-спектров поглощения I, Ia, ацетонхинида, каффеиловой к-ты (II), 1-каффеилхинида, 1,4-ди- (III) и 1,4,5-трикаффеилхинной к-ты, 1,4-ди- и 1,4,5-трикаффеилхинамида. Установлено, что спектры производных аддитивно складываются из спектров исходных I (или Ia) и II, что позволяет различать 2- и 3-замещ. I и их амиды. Для производных Ia найдена характеристич. частота ν ~5,6 μ. На основании полученных данных выделенному ранее (РЖХим, 1955, 23859, 26360) цинарину, действующему началу артишока, приписано строение свободной III, а не ее лактона. А. Сергеев

**31446. Микроволновой спектр и структура молекул трифторбромида. Магнусон** (Microwave spectrum and molecular structure of bromine trifluoride. Magnuson D. W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 223—226 (англ.)

С помощью описанной ранее методики (РЖХим, 1954, 49418) в диапазоне 7,7—19,8 *кМгц* исследован микроволновой спектр $BrF_3$. Идентифицировано 13 линий сверхтонкой структуры переходов $1_{01} \to 1_{10}$, $2_{02} \to 2_{11}$, $3_{03} \to 3_{13}$, $1_{01} \to 2_{12}$ в $Br^{79}F_3$ (I) и $Br^{81}F_3$ (II). Найдено: $\varkappa = -0{,}71609$ и $-0{,}71438$; $I_a$ 46,626; 46,744; $I_b$ 123,966; 123,977; $I_c$ 170,852; 171,001; Δ 0,260; 0,250 ат. ед. массы×A²; $eQV_{aa}$ 607,57; 506,13; $eQV_{bb}$ 501,78; 419,21; $eQV_{cc}$ —1109,35; —925,34 *Мгц*, I и II соответственно. Полученным моментам инерции соответствует плоская структура молекулы (искаженное T) с одной короткой связью BrF′ 1,721 A и двумя длинными BrF 1,810 A и ∠FBrF′ 86° 12,6′. Отношение постоянных квадрупольного взаимодействия для I и II равно отношению квадрупольных моментов $Br^{79}$ и $Br^{81}$, определенному в других молекулах. По эффекту Штарка на линиях $1_{01} \to 1_{10}$ и $1_{01} \to 2_{12}$ оценен дипольный момент $\mu \approx 1D$. Т. Бирштейн

**31447. Эквивалентность между шириной линии и скоростью релаксации энергии для инверсионного спектра аммиака. Тамита** (Equivalence between the line width and the rate of energy relaxation in the inversion spectrum of ammonia. Tomita Kazuhisa), Progr. Theoret. Phys., 1957, 17, № 3, 513—515 (англ.)

Используя метод функции релаксации (РЖХим, 1956, 46055), автор показывает, что при небольших давлениях (⩽ 10 *мм* рт. ст.) ширина линии инверсионного спектра аммиака равна скорости релаксации энергии, т. е. числу квантов энергии, переносимых в единицу времени. Н. Померанцев

**31448. О поляризации молекулярного пучка переменным полем с изменяющимися амплитудой и фазой. Любимов Г. П., Хохлов Р. В.,** Ж. экспе-рим. и теор. физ., 1957, 33, № 6, 1396-1402 (рез. англ.)

**31449. Ядерное квадрупольное резонансное поглощение. Кубо, Курита,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 8, 564—567 (японск.)

Обзор за 1956 год. См. РЖХим, 1958, 7197. А. М.

**31450. Определение квадрупольных моментов молекул по ширине линий микроволнового спектра. II. Экспериментальная часть. Финн, Мадигоски, Уинтерс** (Evaluation of molecular quadrupole moments from microwave line breadths. II. Experimental. Feeny Harold, Madigosky Walter, Winters B.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 898—900 (англ.)

Исследовано влияние $O_2$, $N_2$, $CO_2$ и $H_2$ на уширение инверсионной линии аммиака $J = 3 \to 3$ в диапазоне давл. 100—400 μ рт. ст. при парц. давлении аммиака, не превышающем 10% от полного. Наблюдаемая ширина линий $2\Delta\nu = \sqrt{2} N_A V_A b_A^2 + N_f V_{Af} b_{Af}^2$, где $N_A$ и $N_{Af}$ — мол. плотность аммиака и непоглощающего газа в смеси, $V_A$ и $V_{Af}$ — их средние скорости, $b_A$ и $b_{Af}$ — их диаметры столкновений для собственного уширения и уширения от постороннего газа соответственно. Вклад в ширину линий, обусловленный столкновениями с посторонним газом $2\Delta\nu_f = 2\Delta\nu(1 - f)$, где $f$ — отношение интенсивностей поглощения линий одинаковой ширины в смеси и в чистом аммиаке. Наблюдалась линейная зависимость $\Delta\nu_f$ от давления газа примеси. Найдены значения $b_{Af}$: 7,45 ± 0,28; 5,64 ± 0,04; 4,32 ± 0,09; 3,28 ± 0,06 A для $CO_2$, $N_2$, $O_2$ и $H_2$ соответственно. В случае $CO_2$ и $N_2$ вычисленные $b_{Af}$ превышают газокинетич. диаметры на 70 и 40% соответственно. Для $O_2$ $b_{Af}$ лишь на 8% превышает газокинетич. диаметр, а для $H_2$ на 10% меньше, так что для этих газов нельзя считать, что

они уширяют линию $NH_3$ полностью благодаря взаимодействию $NH_3$ — диполь — $H_2$, $O_2$ — квадруполь, и можно вычислить лишь верхний предел квадрупольного момента $Q$ молекулы. Найдено (в CGSE·$10^{26}$): $CO_2$ $Q = 3{,}43 \pm 0{,}27$; $N_2$ $Q = 1{,}60 \pm 0{,}03$; $O_2$ $Q < 0{,}70 \pm 0{,}06$; $H_2$ $Q < 0{,}76 \pm 0{,}04$. Часть I см. РЖХим, 1955, 7025.

Т. Бирштейн

31451. **Упрощенная молекулярно-орбитальная теория сопряжения в бромистом виниле и бромбензоле.** Хау, Голдстейн (Simple molecular orbital theory of conjugation in vinyl bromide and hromobenzene. Howe John A., Goldstein J. H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 831—834 (англ.)

С помощью метода, описанного ранее (РЖХим, 1956, 77291), величина резонансного интеграла $\beta_{CBr}$ в упрощенной теории МО определена по спектроскопически найденным постоянным квадрупольного взаимодействия $\chi$ $C_2H_3Br^{81}$ (I) и $C_2H_3Br^{79}$ (II). Для перехода от $\chi_{aa}$ и $\chi_{bb}$ к значениям постоянных в направлениях, определяемых связью CBr (ось $z$), по моментам инерции определена структура молекул CBr = 1,853 A; $\angle$CCBr=123,2° при предположении, что $\angle$HCH = 120°; CH = 1,08 A; CC = 1,38 A. Тогда $\delta = (\chi_{xx} - \chi_{yy})/ - {}^3/_2(eQq)$ (атомн.) = =0,039 и 0,044 для **I** и **II** соответственно. При расчете использованы значения матричных элементов гамильтониана $H$ для хлористого винила. Учитывался также интеграл перекрывания. Найдено $\beta_{CBr} = 1{,}89$ *эв* и определена матрица распределения, с помощью которой вычислен «резонансный» дипольный момент (составляющая $\mu$, обусловленная сопряжением) $\mu_x = 0{,}503$ $D$; $\mu_y = -0{,}272$ $D$; $\mu$ (рез.) = 0,572 $D$ в хорошем соответствии с опытными данными. По значениям $\beta_{CBr}$ вычислены уровни энергии системы $\pi$-электронов в **I** и **II**: —3,98; —9,33; —10,55 *эв*. В случае бромбензола с помощью найденного значения $\beta_{CBr}$, а также параметров, определенных для хлорбензола, вычислены уровни энергии, определена матрица распределения и вычислен $\mu$ (рез.) = = 0,509 $D$, момент направлен параллельно связи C — Br. Проведен анализ всех предположений и приближений, использованных при расчете.

Т. Бирштейн

31452. **Сверхтонкая структура парамагнитных ионов.** Хейне (Hyperfine structure of paramagnetic ions. Heine V.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 4, 1002—1003 (англ.)

Теория сверхтонкой структуры спектров парамагнитного резонанса, развитая ранее (Abragam A., Pryce M. H. L., Proc. Roy. Soc., 1951, **A205**, 135), не объясняет аномалий, имеющих место в сверхтонкой структуре ряда парамагнитных атомов и ионов (напр., $Mn^{2+}$). Эти аномалии были приписаны вкладу неспаренных $s$-электронов в волновые функции атомов и ионов. Автор объясняет указанные аномалии обменом $3d$-электронов с $2s$- и $3s$-неспаренными электронами. Обмен оказывает различное воздействие на $2s$- и $3s$-электроны с параллельным и антипараллельным спином, и поэтому $2s^2$ и $3s^2$ электроны неточно спариваются. Грубая предварительная оценка дает хорошее согласие с эксперим. результатами.

В. Аввакумов

31453. **Разрушения при облучении кристаллов лантанмагниевых нитратов, содержащих радиоактивные изотопы.** Блини, Хейс, Ллуэллин (Radiation damage in lanthanum magnesium nitrate crystals containing radioactive isotopes. Bleaney B., Hayes W., Llewellyn P. M.), Nature, 1957, **179**, 4551, 140—142 (англ.)

Изучены спектры электронного парамагнитного резонанса в монокристаллах (La, 10% Ce) $Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, подвергнутых $\gamma$-облучению от $Co^{60}$ в 110 $M$ рентген. Когда магнитное поле параллельно оси $c$ кристалла, спектр состоит из трех линий сверхтонкой структуры, обязанных, по-видимому, ядрам $N^{14}$ ($I = 1$). Ширина линии равна 10 *гс* при 290° К и 4 *гс* при 90° К. При измерениях в других направлениях обнаруживаются 3 вида различно ориентированных магнитных центров, с константой сверхтонкой структуры, имеющей анизотропию тензорного вида, с главными значениями ($A_x = 63 \pm 1$, $A_y = 57 \pm 1$, $A_z = 50 \pm 2$) $\cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$. Сходные же спектры наблюдались в монокристаллах $La_2Mg_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, содержавших 3 *мкюри* $Am^{241}$ ($\alpha$-излучение с энергией 5,5 *Мэв*) или 3 *мкюри* $Pm^{147}$ ($\beta$-излучение с энергией 0,22 *Мэв*), причем в первом спектр наблюдался сразу, во втором — только спустя 3 недели после извлечения из р-ра. Проанализировав виды парамагнитных центров, которые могли возникнуть при облучении кристалла, авторы считают наиболее вероятным, что наблюдаемые линии парамагнитного резонанса обусловлены молекулами $NO_2$. Интенсивность спектров (число парамагнитных центров) возрастала в некоторых случаях в течение продолжительного времени. В кристалле, содержавшем $10^{-7}$ *г* $Cm^{242}$ ($\alpha$-излучение с энергией 6 *Мэв*), интенсивный спектр наблюдался сразу после роста кристалла. Возможно, что парамагнитные центры внедрялись в кристалл во время его выращивания из р-ра, содержащего образовавшиеся в результате сильной $\alpha$-бомбардировки свободные радикалы. Интенсивность спектра кристалла, содержащего Pm, невелика: $\beta$-излучение мало эффективно в образовании парамагнитных центров. В рентгенооблученных кристаллах нитратов натрия обнаружен довольно сложный спектр, но без следов сверхтонкой структуры от $N^{14}$. Дается объяснение тому факту, что спектры самих ионов $Am^{3+}$, $Pm^{3+}$, $Cm^{3+}$ не были наблюдены.

К. Валиев

31454. **Изучение электронной структуры натрий-аммиачных растворов методом ядерного магнитного резонанса.** Мак-Коннелл, Холм (Electronic structure of sodium-ammonia solutions by nuclear magnetic resonance. McConnell Harden M., Holm C. H.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1517—1522 (англ.)

Путем измерений найтовского смещения $\Delta H$ ядерного магнитного резонанса в натрий-аммиачных р-рах авторы доказывают, что неспаренный электрон (НЭ) щел. металла в этих р-рах находится на слабо связанной с ионом $Na^+$ орбите, что аналогично состоянию электрона доноров пятой группы в кремнии. Измерения проведены в поле 7000 *гс* на частотах 2,154; 7,887 *Мгц*, для $N^{14}$, $Na^{23}$ соответственно. Результаты измерений для $N^{14}$ и $Na^{23}$ представлены в виде графика $A = \Delta H(X)/H(X) \cdot N(X)N(Na)$ относительно $R$, где $R$ = (конц. $NH_3$)/(конц. Na) (в молях), X—$N^{14}$, $N^{23}$, $N$(x) число ядер X в 1 *см*$^3$. $\Delta H(N^{14})$ было измерено относительно жидкого $NH_3$ при комнатной т-ре. $A(N^{14})$ линейно возрастает с $R$, тогда как $A(Na^{23})$ уменьшается с ростом $R$ в интервале $R = 0{,}1—50$, а затем возрастает. $\Delta H(H')$ настолько мало, что не поддается измерению. Авторы пришли к выводу, что главный вклад в смещение резонансного поля вносится изменением плотности НЭ на ядре X при изменении $R$; влиянием эффектов экранирования, возникающих напр., из-за объемного намагничения, можно пренебречь. Смещение $\Delta H(X)$ авторы вычислили как среднее значение оператора контактного сверхтонкого взаимодействия $-8\pi/3 \ \Sigma_i \mu_i \ \delta(r_{iX})$, $\mu_i$ — магнитный момент $i$-го электрона, $r_{iX}$ — расстояние между ядром X и электроном $i$ $\delta(r_{Xi})$ — функция Дирака. Получен результат: $A = -8\pi/3\chi^{sp}_{Na}P(X)/L_0$, $P(X)$ — плотность ядра X на НЭ, $\chi^{sp}_{Na}$ — спиновая восприимчивость атома металла.

Na в р-ре, $L_0$ — число Авогадро. $A$ измерено в данных опытах, а $\chi_{Na}^{Sp}$ удалось оценить косвенным образом; в результате для $P$(X) получены следующие числа: $P(Na)/P^0(Na) = (0{,}5 \div 0{,}3) \cdot 10^{-2}$ соответственно для значения $R = 50$—400, $P(N) = 0{,}13\ P^0(N)$, причем остается постоянным в интервале $R = 50 - 700$; $P^0$(X) — плотность $P$ для изолированного атома. По мнению авторов, полученные результаты показывают, что НЭ щел. металла находится на сильно растянутой $s$-подобной орбите, центрированной на ионе $Na^+$. Расстояние между электроном и ионом $Na^+$ возрастает из-за того, что силы притяжения к иону $Na^+$ уменьшены за счет диэлектрич. поляризации окружающих ион $Na^+$ молекул $NH_3$. Кроме того, более сжатые атомные 3$s$-орбиты иона $Na^+$ уже использованы при образовании ковалентных связей с молекулами $NH_3$ и потому не могут быть заняты электроном. Аналогичная ситуация возникает в кремнии, содержащем фосфор: 4 валентные орбиты иона $P^+$ образуют связи с соседними атомами Si, а пятый электрон занимает сильно растянутую (до 10 A) орбиту с центром в $P^+$. Изменение характера зависимости $A(Na) \sim R$ при $R \approx 50$, сопровождающееся одновременным резким возрастанием электрич. проводимости, также удалось объяснить: при $R \approx 50$ расстояние Na—Na равно 10 A, так что орбиты электронов двух соседних атомов начинают перекрываться, образуя металлоподобную полосу проводимости. Природа сверхтонкого взаимодействия $N^{14}$ неясна; видимо, это взаимодействие не создается НЭ, центрированным около иона $Na^+$, поскольку $P$(N) не зависит от $R$, тогда как $P$(Na) от $R$ зависит. Возможно, здесь образуются ионы вида $NH_2^-$ или $NH_4^+$, обладающие НЭ с орбитом, центрированной на ядре $N^{14}$. Отсутствие найтовского смещения для протонов показывает, что НЭ не может находиться на орбите с центром в $H^1$.

К. Валиев

31455. **Опыты по ядерному магнитному резонансу в металлическом кадмии. Масуда** (Nuclear magnetic resonance experiment on metal cadmium. Masuda Yoshika), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 5, 523—528 (англ.)

Наблюдалось резонансное поглощение на ядрах $Cd^{111}$ и $Cd^{113}$ ($I = 1/2$) в металлич. частицах (размером меньше скин-слоя), взвешенных в парафиновом масле, или в раскатанных пластинках толщиной $\sim 15\ \mu$. Опыты проделаны при значениях поля 3900, 6200, 8350 *гс*. Наблюдавшиеся линии были резко асимметричны, причем более быстрый спад был со стороны больших полей. Ширина линий изменялась пропорционально полю при резонансе на ядрах $Cd^{113}$ 1,9 ± 0,2; 2,4 ± 0,2; 2,9±0,3 *гс* для указанных выше значений поля. Это показывает, что ширина линии, а также ее асимметричность связаны в основном с анизотропией найтовского смещения (НС) резонансного поля. Анизотропная часть НС вычислена путем усреднения дипольного взаимодействия спинов ядра и электрона по состояниям электронов на поверхности Ферми; это среднее значение отлично от нуля, если волновая функция свободных электронов имеет $p$-характер. Изотропная часть НС получается путем усреднения фермиевского сверхтонкого взаимодействия по $s$-состоянию свободных электронов. Кристалл металлич. Cd имеет гексагон. решетку. Допуская, что волновая функция электрона имеет вид $\Psi = \exp(i\bar{k}\bar{r})\,[a_s\varphi_s + a_1(\varphi_{px} + \varphi_{py}) + a_3\varphi_{p_z}]$, где $z$ — ось симметрии кристалла, путем сравнения результатов теории и эксперимента получены следующие числа: $|a_s|^2 = 0{,}20$, $|a_1|^2 = 0{,}20$, $|a_3|^2 = 0{,}40$. Это означает, что свободные электроны концентрируются вдоль оси симметрии кристалла, возможно однороднее заполняя атомный многогранник, а их волновая функция на 80% имеет $p$-характер. Величина второго момента симметричной части линии показывает, что в эту часть дают вклады как связи ядер типа $A_{iy}I_jI_j$, так и псевдодипольные обменные взаимодействия ядер. Измеренное методом насыщения время релаксации $T_1$ ядер $Cd^{113}$ равно $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ сек., что в два раза меньше времени, вычисленного из соотношения Корринга, содержащего в качестве параметра НС ядер. Это объясняется тем, что соотношение Корринга вычислено без учета $p$-части волновой функции электронов проводимости; очевидно, что $p$-электроны также дадут вклад в релаксацию. Обсуждается вопрос о влиянии скин-эффекта на форму линии.

К. Валиев

31456. **Опыты по ядерному магнитному резонансу в твердом гексаметилдисилане. Юкитоси, Суга, Сэки, Ито** (Nuclear magnetic resonance experiment on solid hexamethyldisilane. Yukitoshi Teruo, Suga Hirosi, Seki Syuzo, Itoh Junkichi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 5, 506—515 (англ.)

На частоте 5,35 *Мгц* изучалось температурное изменение ширины линии и времени решеточной релаксации $T_1$ протонного резонанса в гексаметилдисилане. В молекуле гексаметилдисилана 3 метиловые группы связаны с атомом Si; 2 атома Si соединены друг с другом. Возможными движениями протонов являются переходы между эквивалентными положениями метиловой группы, путем заторможенного вращения вокруг ее оси симметрии $C_3$, и заторможенное вращение всей метиловой группы вокруг оси Si — Si ($C_3'$). Вычисленный в предположении твердой решетки второй момент (ВМ) протонной линии, при учете дипольных взаимодействий протонов в данной метиловой группе между метиловыми группами в молекуле и межмолекулярных взаимодействий, равен 24,3 *э*². Между тем ВМ линии при наиболее низкой т-ре, использованной в опытах (—180°), равен 9,0 *э*². Следовательно, при этой т-ре какое-то движение протонов возбуждено, что и сужает линию, всего вероятнее, вращение вокруг оси $C_3$. Вычисленный, при допущении этого вращения, ВМ линии равен 7,9 *э*². ВМ линии не изменяется в интервале т-р от —180 до —140°, затем постепенно уменьшается, до 2,0 *э*² при —90°; последнее значение остается постоянным до —55°. Видимо, между —140 и —90° возбуждается вращение метиловых групп вокруг оси $C_3'$; вычисленный, при учете этого вращения, ВМ равен 1,8 *э*². При т-ре около —55° линия резко сужается, что связано, по-видимому, с известным для гексаметилдисилана изменением структуры кристалла при этой т-ре. Температурные изменения $T_1$ в основном следуют изменениям в ширине линии. По теории, $1/T_1 \sim \tau_c' = \tau_0' \exp(E/RT)$, где $\tau_c'$ — время корреляции теплового движения, $E$ — энергия возбуждения этого движения. Поэтому из измерений $T_1$ легко определить $E$: 2,6 ± 0,2 *ккал/моль* для вращения вокруг оси $C_3$ и 5,7 ± 0,5 *ккал/моль* для вращения вокруг $C_3'$. Константа $\tau_0'$ в обоих случаях имеет порядок $10^{-14}$ сек. При т-ре выше —55° время $T_1$ довольно быстро возрастает, и при 46° равно 2,5 сек. Если допустить, что в этих условиях релаксация протонов происходит за счет изменения межмолекулярных взаимодействий при переносной диффузии, расчет дает $T_1 = 20$ сек. По-видимому, на деле главный вклад в релаксацию дают изменения межмолекулярных взаимодействий при диффузном вращении молекул.

К. Валиев

31457. **Влияние атомных квадрупольных моментов на показатель преломления. Саттен** (Effects of atomic quadrupole moments upon the index of refraction. Satten Robert A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 766—772 (англ.)

Рассматривается влияние индуцированного квадрупольного момента $Q$ и других эффектов того же порядка малости на показатель преломления однородного изотропного диэлектрика (при отсутствии вращения плоскости поляризации). Проводится расчет показателя преломления на основе максвелловских ур-ний макроскопич. электромагнитного поля в диэлектрике $n^2 = \mu[\varepsilon + 4\pi k^2(\delta - \gamma)]$, где $k$ — волновой вектор падающей плоской волны в диэлектрике, а два новых параметра $\gamma$ и $\delta$ определяют соответственно величины добавочного дипольного момента $P'$ и квадрупольного момента $Q$, $P_3' = \gamma\partial^2 E_3/\partial x^2 = -k^2\gamma E_3$, $Q_{13} = \delta\partial E_3/\partial x = ik\delta E_3$. Плоская волна распространяется вдоль оси $X$, электрич. поле $E$ поляризованно вдоль оси $Z$. Величина $\delta/N$, где $N$ — число атомов в единичном объеме, может быть названа квадруполяризуемостью атома. Порядок величины поправки к обычному выражению показателя преломления $n_0 = \sqrt{\varepsilon\mu}$ определяется величиной отношения $Q_{13}/\lambda \approx Pr/\lambda$, где $r$ — радиус атома, $\lambda$ — длина электромагнитной волны в диэлектрике, $P$ — дипольный момент единичного объема. Для $r = 10^{-8}$ *см*, $\lambda = 5\cdot 10^{-5}$ *см*, $n_0 = 1{,}5$ поправка примерно равна $5\cdot 10^{-4}$. Физ. смысл $\gamma/N$ и $\delta/N$ выясняется посредством квантовомеханич. расчета ф-лы дисперсии с учетом членов высших порядков малости. В последнем разделе введенные представления используются для обсуждения вопроса о распространении в кристалле плоско-поляризованной волны, перпендикулярной к направлению распространения.

Э. Фрадкин

31458. **Новые методы количественного изучения водородной связи. II. Молярные рефракции. Бацанов С. С., Пахомов В. И.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 1, 170—180 (рез. англ.)

Вычислены рефракции $R$ (*см*$^3$) водородных связей (ВС) в различных неорганич. и органич. соединениях и полученные значения использованы для суждения о прочности ВС. В случае неорганич. соединений $R$ ВС типа OH...O вычислялась из экзальтации $R$ молекул $H_2O$ и равна 0,08—0,13. Величины $R$ ВС типа NH...O в аммониевых солях с кислородсодержащим анионом вычислялись сравнением с $R$ аналогичных калиевых солей. Расчеты показали, что $R$ ВС NH...O изменяется в пределах от 0,13 до 0,04, закономерно снижаясь по мере увеличения силы поля и, следовательно, увеличения поляризующего действия центрального атома (и электроотрицательности по Паулингу). Вычислены $R$ для большого числа органич. соединений: аминов, спиртов, амидов к-т, эфиров и т. д. путем сравнения $R$ соседних членов гомологич. рядов с учетом изменения $R$ от изменения характера связи. Выяснено, что $R$ ВС NH...N зависит от основности азота и меняется от 0,08 до 0,47. $R$ ВС типа OH...O в спиртах растет с введением в их скелет электрофильных групп, в к-тах уменьшается по мере роста углеродного скелета. Внутримолекулярные ВС имеют тот же порядок величин, что и межмолекулярные. Замечено, что общий характер $R$ ВС совпадает с характером изменений их энергий. Часть I см. РЖХим, 1956, 57307.

В. Казакова

31459. **Изучение оптической вращательной дисперсии. X. Определение абсолютной конфигурации α-галогеноциклогексанонов. Дьерасси, Клайн** (Optical rotatory dispersion studies. X. Determination of absolute configuration of α-halocyclohexanones. Djerassi Carl, Klyne W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1506—1507 (англ.)

Излагается метод определения абс. конфигурации циклогексанонов (I), не требующий сравнения кривой вращательной дисперсии с соответствующей кривой кетона известного строения. Основной вклад во вращательную способность вносит взаимодействие аксиального Cl или Br в α-положении с C=O-группой. На примере ряда I известного строения показывается, что если атом галогена (Cl или Br) расположен справа от линии, проходящей через карбонильную группу и направленной от O и C (положение α), то эффект Коттона имеет положительный знак, если слева — то отрицательный (положение α′). Расположение галогена — α или α′ предлагается определять дегидрогалогенизацией, ориентацию кольца — при помощи УФ- и ИК-спектроскопии. После этого абс. конфигурация I определяется по измеренной кривой вращательной дисперсии. При наличии кривой вращательной дисперсии исходного кетона известной абс. конфигурации можно решать обратную задачу — определить расположение галогена. Часть IX см. РЖХим, 1957, 71750.

Э. Бютнер

31460. **К вопросу о связи между стерической структурой молекул органических соединений и константами диссоциации. I. Основания. Этвёш, Широкман** (Contribution to the correlation of steric structure with dissociation constants in organic compounds. I. Bases. Ötvös L., Sirokmán F.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, 2, № 1—4, 118—126 (англ.)

Дан анализ литературных данных по константам диссоциации α-замещенных ароматич., а также α- и β-замещенных алифатич. аминов в связи с вопросом о корреляции между этими величинами и особенностями стереохимии этих соединений. Ортозамещенные амины являются более слабыми основаниями, чем анилин и его мета- и парапроизводные, что объясняется стерич. препятствиями 1-го рода по Ингольду (Ingold C. K., Structure and Mechanism in Organic chemistry., London, 1953, 743). При рассмотрении роли р-рителя подчеркивается, что с ростом размеров сольватной оболочки увеличиваются стерич. препятствия, что приводит к уменьшению основности аминов. Таким образом, влияние р-рителя проявляется в стерич. препятствиях 1-го рода. Значения $K_B$ зависят также от возможности образования внутримолекулярной водородной связи. В этом отношении измерения $K_B$ соединения в различных р-рителях (учитывая, что прочность внутримолекулярной водородной связи растет с полярностью р-рителя), могут являться хорошим методом выявления внутримолекулярной водородной связи. Показано, что влияние стереохимии на $K_B$ наиболее отчетливо проявляется у β-замещенных алкиламинов, когда индуктивный эффект заместителей слабее по сравнению с α-замещенными алкиламинами. Наличие стерич. препятствий приводит к уменьшению основности алкиламинов. Найденные закономерности использованы при конформационном анализе изобутиламина и аминоциклогексанола.

В. Алексанян

31461. **Измерения диэлектрических постоянных и структура термохромных производных этилена. Кортюм, Бук** (Dielektrische Messungen zur Struktur der thermochromen Äthylene. Kortüm G., Buck M.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 1, 53—58 (нем.)

Произведены тщательные измерения концентрационной зависимости плотности, рефракции и диэлектрич. постоянной р-ров дифенила, антрахинона, диксантилена и дегидродиантрона в бензоле. Ввиду малых конц-ий растворенных в-в для получения надежных и воспроизводимых данных применялась спец. прецизионная методика. Найдено, что дипольные моменты всех исследованных в-в равны нулю, что находится в соответствии с имеющимися в литературе представлениями об их пространственном строении. Результаты измерений для диксантилена расходятся с данными Бергмана и Фишера (Bergmann E. D., Fischer E., Bull. Soc. chim. France, 1950, 5, № 17, 1084),

согласно которым дипольный момент указанного соединения равен 1,01 *D*. В. Алексанян

31462. **Диэлектрическая поляризация систем с водородной связью. III. Комплексы органических кислот с пиперидином. Собчик, Сыркин Я. К.** (Polaryzacja dielektryczna układów z wiązaniem wodorowym. III. Kompleksy kwasów organicznych z piperydyną. Sobczyk Lucjan, Syrkin Jakow K.), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 197—204 (польск.; рез. русск.)

На основании измерений диэлектрической поляризации трехкомпонентных систем бензол (растворитель) — органическая к-та (бензойная, хлоруксусная, трихлоруксусная, пикриновая) — пиперидин (I) установлено, что карбоновые к-ты (К) образуют с I сравнительно слабополярные комплексы. Пикрат I имеет дипольный момент 12,4 *D*. Разность μ комплекса и

R—C(O—H⋯)(O—H⋯)N< II

μ исходной К не зависит от природы К. Комплексам К с I приписывается строение II. Пикрат I, в отличие от пикратов третичных аминов сильно ассоциирован в бензольном р-ре. Библ. 15 назв. Часть II см. РЖХим, 1958, 27665. H. Wróblowa

31463. **Избежание измерений плотности раствора при измерениях электрических моментов. Эсток** (Obviation of solution density measurements in electric moment determinations. Estok George K.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 9, 1336—1338 (англ.)

Автор считает, что в случаях, когда известны плотности или уд. объемы *v* р-рителя и растворенного в-ва, можно не измерять $v_{12}$ р-ров и заменить в экстраполяционной ф-ле (Halverstadt I. F., Kumler W. D., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2988) величину $\Delta v_{12}/\Delta w_{2\infty}$, где $w_2$ — весовая доля (индексы 1, 2 и 12 относятся к р-рителю, растворяемому в-ву и р-ру соответственно), на $v_2 - v_1$. Приведены данные для более чем 50 соединений и показано, что для большинства из них сравниваемые величины отличаются не более чем на 0,01 и лишь для уксусной к-ты и формамида на 0,04. Вычисление дипольных моментов для некоторых соединений предлагаемым методом показало, что для в-в с $\mu \geqslant 1$ *D* ошибка составляет не более 0,01 по сравнению с эксперим. значением. В. Казакова

31464. **Исследования в области электрических моментов органических молекул. Сперони** (Ricerche nel campo dei momenti elettrici di molecole organiche. Speroni Giovanni), Ricerca scient., 1957, 27, № 4, 1199—1203 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Сообщение об исследованиях, проведенных в 1954—1956 гг. в Институте органической химии Неапольского университета. Из резюме автора

31465. **Вычисления дипольных моментов $H_2S$ и $PH_3$. Нарасимха-Рао** (Calculations of dipole moments of $H_2S$ and $PH_3$. Narasimha Rao D. V. G. L.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 9, 1160—1164 (англ.)

Теоретические исследования дипольных моментов двух изоэлектронных молекул $H_2S$ и $PH_3$. Автор показывает, что дипольные моменты, наблюдаемые экспериментально, не могут быть объяснены методом АО из предположения чисто ковалентных связей с орбитами чистого *p*-типа для атомов S и P. Поэтому он вводит в рассмотрение *sp*-гибридизацию. Так, напр., для молекулы $H_2S$ волновые функции, представляющие связи и неподеленную пару, определяются так: $\psi(b_1) = \varphi_1(1)H_1(2) + \varphi_1(2)H_1(1) + \lambda_a\varphi_1(1)\varphi_1(2)$; $\psi(b_2) = \varphi_2(1)H_2(2) + \varphi_2(2)H_2(1) + \lambda_a\varphi_2(2)\varphi_2(1)$, $\psi(L) = \varphi_3(1)\varphi_3(2)$, где $H_1$ и $H_2$ — ортогональные орбиты, имеющие вид $Ah_1 + Bh_2$, $Bh_1 + Ah_2$ с $h_1$, $h_2$, являющимися 1*s* АО двух атомов H, и $\lambda_a$ — ионный характер связи; $\varphi_1$, $\varphi_2$ и $\varphi_3$ — гибридные АО атома S. Параметры гибридизации определяются из условий ортогональности волновых функций связи $\psi(b_1)$ и $\psi(b_2)$ и неподеленной пары $\psi(L)$. При вычислениях использовались водородоподобные орбиты с постоянной экранирования 10,02 для 3*p*, 3*s* АО атома S; длина связи S—H равна 1,327A; угол связи 92° 6′. Результаты вычислений при различных значениях $\lambda_a$ сведены в таблицу. Подобный анализ применяется и в молекуле $PH_3$. Для молекулы $H_2S$ дается также вычисление дипольного момента методом локализованных орбит, который использовался в работе Дункана и Попла (РЖХим, 1955, 51233). И. Станкевич

31466. **Дипольные моменты производных глюкозы, галактозы и лактозы. Часть III. Хлороформ как растворитель. Рамакришна** (Dipole moments of derivatives of glucose, galactose and lactose. Part III. Chloroform as solvent. Ramakrishna V.), Kolloid-Z., 1957, 154, № 2, 152—153 (англ.; рез. нем.)

В продолжение предыдущей работы (часть II, РЖХим, 1954, 30247) определены при 25 и 35° в хлороформе дипольные моменты (μ) в *D* следующих соединений: 2,3,4,6-тетраацетил α-ацетил *d*-глюкозы 3,05—3,07; 2,3,4,6-тетраацетил β-ацетил *d*-глюкозы 2,50—2,56; 2,3,4,6-тетраацетил α-метил *d*-глюкозы 2,45—2,37; 2,3,4,6-тетраацетил β-метил *d*-глюкозы 3,24—3,37; 2,3,4,6-тетраметил α-метил *d*-глюкозы 2,29; 2,3,4,6-тетраацетил β-ацетил *d*-галактозы 2,94. Найденные μ близки к величинам, полученным в бензоле. М. Луферова

31467. **Расчет магнитной восприимчивости аминов, спиртов, эфиров, аммиака и воды. Боде, Тийё, Ги** (Calcul de la susceptibilité magnétique des amines, des alcools, des éthers de l'ammoniac et de l'eau. Baudet Jean, Tillieu Jacques, Guy Jean), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 24, 2920—2922 (франц.)

Произведен теоретич. расчет диамагнитной восприимчивости (χ) ряда молекул аминов, спиртов и эфиров, а также молекул аммиака и воды. Используется аддитивная схема: значение χ для молекулы разлагается на сумму вкладов, вносимых отдельными связями и несвязывающими электронами. Метод расчета таких вкладов, а также теоретич. значения χ для связей C—C и C—H приведены ранее (РЖХим, 1956, 28228). По указанному методу вычислены вклады следующих несвязывающих электронных пар и связей в диамагнитную восприимчивость молекулы. *K*-электроны атома N : χ = —0,11. Неподеленные *L*-электроны атома N : χ = —2,43. Связь C—N (1,47 A) : χ = —3,15. Связь N—H (1,01A) : χ = —3,63. *K*-электроны атома O : χ = —0,08. Неподеленные *L*-электроны атома O : χ = —1,78. Связь C—O (1,43A) : χ = —2,73. Связь O—H : χ = —3,34 (все значения χ — в единицах $10^{-6}$ *см³/моль*; в скобках — принятая в расчете длина связи; предполагается тетраэдрич. гибридизация АО, участвующих в образовании связи; ионным характером связи пренебрегается). Значения χ для 20 молекул аминов, спиртов и эфиров, вычисленные с помощью этих вкладов отдельных связей и электронных пар, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом: для 14 молекул относительная погрешность расчета не превосходит 2%, для пяти — 5%, и только в одном случае составляет 7%. Произведен также расчет χ для молекул аммиака и воды. Состояние гибридизации центрального атома выбрано в точном соответствии с наблюдаемым значением валентного угла. Использованы: а) АО Слейтера и б) более точные АО Данкансона и Коулсона (Duncanson W. E., Coulson C. A., Proc. Roy. Soc. (Edinb.), 1944, 62, 37). В случае молекулы аммиака относительная погрешность расчета χ составляет в случае а) 26%, в случае б) 14%. Для молекулы воды соответственно значения равны: а) 20%, б) 4%. Т. Ребане

**31468. Магнитная восприимчивость некоторых соединений $Pu^{4+}$. Льюис, Эллиот** (Magnetic susceptibilities of some $Pu^{+4}$ compounds. Lewis W. Burton, Elliott Norman), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 4, 904—908 (англ.)

Методом Фарадея при восьми различных т-рах в интервале 77—334° К измерена магнитная восприимчивость образцов соединений $Pu(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (I), $Rb_4Pu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ (II), $Pu(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (III), $[(CH_3)_4N]_2PuCl_6$ (IV) и $PuF_4$ (V). Результаты измерений представлены в форме графиков, отражающих зависимость $\chi_M$ — $(Pu^{4+})$ (в *моль см*$^{-3}$) от абс. т-ры. Восприимчивость $\chi_M$ иона $Pu^{4+}$ получена вычитанием из молярной восприимчивости диамагнитных составляющих. Для иона $Pu^{4+}$ диамагнитная составляющая равна — $31 \cdot 10^{-6}$. Из прямолинейных участков кривых выше 200° К вычислены магнитный момент $\mu$ и постоянная $\Delta$ для всех изученных соединений. Получены следующие данные в магнетонах Бора и градусах соответственно: I 2,98 и 830°; II 2,96 и 290°; III 2,99 и 610°; IV 1,99 и 75°; V 2,90 и 270°. Аналогия в магнитных свойствах соединений $Pu^{4+}$ и $U^{4+}$ (Hutchison C. A., Elliott N., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 920; РЖХим, 1956, 53693) проявляется в больших значениях $\Delta$ и отклонениях от закона Кюри — Вейсса при т-рах ниже 200° К. Для изученных соединений $Pu^{4+}$ это объясняется большим влиянием кристаллич. поля на электронные уровни $Pu^{4+}$. Авторы приходят к выводу, что только в IV сохраняется вырождение основного электронного уровня $Pu^{4+}$, во всех остальных соединениях вырождение полностью снимается кристаллич. полем. Найденные значения $\mu$ лучше согласуются с теоретически вычисленным моментом для свободного иона $Pu^{4+}$ в предположении Расселя-Саундеровской 5*f*-электронной конфигурации $^5I_4$ ($\mu = 2,68\ \mu_B$), а не с чисто спиновым значением момента ($\mu = 4,90\ \mu_B$). Наблюдаемое различие в значениях восприимчивости отдельных образцов I объясняется наличием двух орторомбич. форм: одной изоморфной с $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и другой изоморфной с $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

В. Белова

**31469. Магнитная восприимчивость ионов U(4+) в кристаллических полях кубической симметрии. Хатчисон, Кандела** (Magnetic susceptibilities of uranium (IV) ions in cubic crystalline fields. Hutchison Clyde A., Jr, Candela George A.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 707—710 (англ.)

Измерена магнитная восприимчивость $[(CH_3)_4N]_2UCl_6$ (I), в интервале т-р 14—300° К. Найдено, что в указанном интервале восприимчивость I не зависит от т-ры и составляет $19,31 \pm 0,26 \cdot 10^{-4}$ *см*$^3$ *моль*$^{-1}$. Установлено также, что монокристаллы I не обнаруживают парамагнитного резонансного поглощения в интервале т-р 4,2—300° К. Это показывает, что основное состояние U(4+) немагнитно. Для интерпретации эксперим. данных произведен расчет энергий подуровней основного состояния иона U(4+) в кристаллич. поле куб. симметрии. Показано, что если окружение иона U(4+) в кристалле I октаэдрическое, низший подуровень терма $^3H_4$ независимо от отношений параметров *a* и *b* принадлежит представлению $\Gamma_1$ и парамагнитизм соединения определяется вкладом триплетного уровня $\Gamma_4$, по расчету расположенного на высоте $\sim 1150$ *см*$^{-1}$. Термич. возбуждение на этот уровень незначительно даже при т-ре 300° К, что и объясняет экспериментально найденное отсутствие влияния т-ры на парамагнетизм. В тех случаях, когда ближайшее окружение иона U(4+) кубическое, при некоторых значениях отношения *a*/*b* низший подуровень терма $^3H_4$ принадлежит представлению $\Gamma_5$, что обусловливает зависимый от т-ры парамагнетизм у соответствующих соединений.

В. Алексанян

**31470. Магнитная восприимчивость некоторых двойных органических смесей — систем из нитробензола (I), бензальдегида (II), хлорбензола (III) и бромбензола (IV) с бензолом, толуолом и *п*-ксилолом. Датар, Кханолкар** (Magnetic susceptibilities of some organic binary mixtures — systems of (I) nitro-benzene, (II) benzaldehyde, (III) chlorobenzene and (IV) bromobenzene with benzene, toluene and P-xylene. Datar M. G., Khanolkar D. D.), J. Univ. Bombay, 1957, **AB25**, № 5, A25—A27 (англ.)

Видоизмененным методом Гуи (Prasad и др., Proc. Indian Acad. Sci., 1944, **A20**, 224) производились измерения уд. магнитной восприимчивости $\chi$. Зависимость $\chi$ от конц-ии I, II, III и IV имеет линейный характер и подтверждает правильность закона Видемана для указанных случаев.

У. Копвиллем

**31471. $\pi$-Комплексы между органическими свободными радикалами. Хауссер, Меррелл** (Pi complexes between organic free radicals. Hausser K. H., Murrell J. N.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 500—504 (англ.)

Исследованы магнитная восприимчивость и спектры поглощения р-ров N-этилфеназила и перхлората синего красителя Вурстера. Найдено, что восприимчивость указанных соединений при низких т-рах не подчиняется закону Кюри. В спектрах поглощения появляется полоса в длинноволновой области, интенсивность которой растет с ростом парамагнитной восприимчивости. Высказано предположение, что в исследованных соединениях образуются $\pi$-комплексы, в которых молекулы расположены одна над другой. В результате взаимодействия облаков холостых $\pi$-электронов происходит понижение энергии основного синглетного состояния молекул димера. Расчеты показывают, что интеграл перекрывания функций $2p_z$ имеет максимум при $R \approx 2$А. Реальное расстояние между молекулами, образующими комплекс, больше и, по-видимому, равно 3—3,5А. Появление длинноволнового максимума в спектрах приписывается переходу из состояния $a^1\psi_0(R_1\cdot, R_2\cdot) + b[^1\psi_1(R_1+, R_2-) + {}^1\psi_1(R_1-, R_2+)]$ образующегося комплекса в состояние $(1/\sqrt{2})[^1\psi_1(R_1+, R_2-) - {}^1\psi_1(R_1-, R_2+)]$. Развитые представления использованы при рассмотрении свойств бирадикалов, образующихся из углеводорода Чичибабина.

В. Алексанян

**31472. Расчет уровней энергии внутреннего вращения и вращения молекулы как целого. II. Молекулы типа $CH_3CHO$; спектры ацетальдегида. Килб, Линь Чжунь-дзя, Вильсон** (Calculation of energy levels for internal torsion and over-all rotation. II. $CH_3CHO$ type molecules; acetaldehyde spectra. Kilb R. W., Lin Chun Chia, Wilson E. B., Jr), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1695—1703 (англ.)

Разработана теория внутреннего вращения и вращения как целого класса молекул типа $CH_3CHO$, состоящих из двух жестких волчков; ось симметричного волчка $CH_3$ лежит в плоскости симметрии асимметричного CHO. Если центр системы координат *xyz* лежит в центре тяжести молекулы, оси направлены по главным осям инерции, *xz* — плоскость симметрии, $I_x$, $I_y$, $I_z$ — главные моменты энерции молекулы, $\lambda_x$, $\lambda_z$ — направляющие косинусы оси симметрии симметричного волчка, $\alpha$ — угол внутреннего вращения, $\omega_x$, $\omega_y$, $\omega_z$ — угловая скорость асимметричного волчка, то гамильтониан можно представить в виде $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_0 + \boldsymbol{H}_1 + \boldsymbol{H}_2$; $\boldsymbol{H}_0 = \frac{1}{2}(A+B)(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + [C - \frac{1}{2}(A+B)] \times P_z^2 + Fp^2 + \frac{1}{2}V_3(1 - \cos 3\alpha)$; $\boldsymbol{H}_1 = 2(QP_z + NP_x)p$;

$H_2 = {}^1/_2 (A - B)(P_x^2 - P_y^2) + G(P_xP_z + P_zP_x)$, где $P_x = \partial T / \partial\omega x$; $P = \partial T / d\dot{\alpha}$; $A = {}^1/_2 h^2 (I_z^2 - I_\alpha \lambda_z^2) / d$; $B = {}^1/_2 h^2 / I_y$; $C = {}^1/_2 h^2 (I_x - I_\alpha \lambda_x^2) / d$; $G = {}^1/_2 h^2 I_\alpha \lambda_x \lambda_z / d$; $F = {}^1/_2 h^2 I_x I_z / d I_\alpha$; $N = {}^1/_2 h^2 I_z \lambda_x / d$; $Q = {}^1/_2 h^2 I_x \lambda_z / d$; $d = I_x (I_z - I_\alpha \lambda_z^2) - I_\alpha \lambda_x^2 I_z$. Предполагается $V_\alpha = {}^1/_2 V_3 (1 - \cos 3\alpha)$. Собственными функциями $\boldsymbol{H}_0$ является произведение функций симметричного волчка $S_{JKM}$ на решение ур-ния Матье $U_{v\varkappa}(\alpha)$ ($\varkappa = 0, \pm 1$ нумерует тип решения). $H_2$ также диагонально по $U_{v\varkappa}$. Если расстояние между вращательными уровнями мало сравнительно с расстоянием между уровнями крутильных колебаний, то при рассмотрении $\boldsymbol{H}_1$ может быть применен метод Ван-Флека. Этому соответствует условие $4V_3 / 5F \geqslant 5$, нижнему пределу которого удовлетворяют молекулы $CH_3SH$ и $CH_3OH$. Энергетич. спектр молекулы в низшем состоянии крутильных колебаний $v = 0$ состоит из невырожденного уровня $A$ $\varkappa = 0$ и вырожденного уровня $E$ $\varkappa = \pm 1$. Состояние $A$ соответствует спектру псевдожесткого волчка $H_A = A'P_x^2 + BP_y^2 + C'P_z^2$ с неизменным значением $B$ и измененными $A$ и $C$. Состояние $E$ энергетически несколько выше состояния $A$ и не совпадает со спектром псевдожесткого волчка, $\boldsymbol{H}_E = A''P_x^2 + BP_y^2 + C''P_z^2 - 2Np_{00}P_x - 2Qp_{00}P_z$; $P_{vv'} = -i \int_0^{2\pi} Uv\varkappa \partial/\partial\alpha \cdot Uv'd\alpha$ однако переходит в него, если барьер $V_3 > 1000$ *кал*. Правила отбора, помимо правил отбора симметричного волчка, содержат также $\Delta\varkappa = 0$. Следующий член разложения потенциальной энергии внутреннего вращения ${}^1/_2 V_6 (1 - \cos 6\alpha)$ сказывается лишь на коэф. при $P_x$ и $P_z$ в выражении $\boldsymbol{H}_E$, что затрудняет его оценку, так как роль этих членов мала. Произведены измерения спектра $CH_3CHO$ (I), $CD_3CDO$ (II) и $CD_3CHO$ (III) в диапазоне 8—40 *кМгц*. По расщеплению линии $\nu_E - \nu_A$, обусловленному внутренним вращением, определялся барьер внутреннего вращения. Найдено $V_3 = 1162$, 1151; $1143 \pm 30$ *кал*; $V_6 \sim 50$; $\sim 58$; $\sim 36$ *кал* для I — III соответственно. Для $C^{13}H_3C^{13}HO$ (IV), $CH_3C^{13}HO$ (V); $C^{13}H_3CHO$ (VI) и $CH_3CHO^{18}$ (VII) $V_3 \approx 1160$ *кал*; $V_6 \sim 50$ *кал*. Наблюдались также переходы $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ в спектрах асимметричных молекул $CH_2DCHO$ (VIII) и $CHD_2CHO$ (IX), по частотам которых установлено, что кислород альдегидной группы противостоит водороду метильной группы при равновесной ориентации метильной группы. По спектрам I — IX найдены моменты инерции (в ат. ед. массы $\times$ $A^2$): $I_a$ 8,933; 14,456; 12,114 (I — III соответственно); $I_b$ 49,741; 58,936; 58,853; 51,313, 51,292; 49,752; 52,245; 51,246; 57,581 (I — IX соответственно); $I_c$ 55,553; 67,123; 64,672; 57,325; 57,130; 55,739; 58,157; 58,530; 61,844 (I — IX соответственно). Определена следующая структура молекул (при предположении CD = CH; $\angle$ CCD = $= \angle$ CCH в альдегидной группе): CC $1{,}5005 \pm 0{,}0050$ A; CO $1{,}2155 \pm 0{,}0020$ A; $\angle$ CCO $123°55' \pm 6'$; метильная группа: CH $1{,}086 \pm 0{,}005$ A; $\angle$ HCH $= 108°16' \pm 15'$; CD $1{,}088 \pm 0{,}005$ A; $\angle$ DCD $108°32'$; альдегидная группа CH $1{,}114 \pm 0{,}015$ A; $\angle$ CCH $117°29' \pm 45'$. Эффект Штарка на переходах псевдожесткого волчка эквивалентен эффекту Штарка в случае волчка без внутреннего вращения. Найдено $\mu_a = 2{,}55$ $D$; $\mu_b = 0{,}87$ $D$; $\mu = 2{,}69$ $D$. Дипольный момент лежит в плоскости альдегидной группы под углом 18°52′ к оси $a$. Часть I см. РЖХим, 1956, 12147.

Т. Бирштейн

31473. **Исследование внутреннего вращения с помощью измерения дипольных моментов. V. Разности энергий поворотных изомеров галоидопроизводных углеводородов. М и я г а в а** (M i y a g a w a I c h i r o), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 11, 1165—1169 (японск.)

Часть IV см. РЖХим, 1956, 60814.

31474. **О происхождении потенциальных барьеров внутреннего вращения в молекулах. В и л ь с о н** (On the origin of potential barriers to internal rotation in molecules. W i l s o n E. B r i g h t, J r), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1957, 43, № 9, 816—820 (англ.)

Обсуждается природа потенциальных барьеров, тормозящих внутреннее вращение в молекулах типа этана. На основе рассмотрения эксперим. данных по потенциальным барьерам в простейших молекулах, полученных с помощью микроволновых спектров, автор приходит к выводу, что основной причиной торможения внутреннего вращения является не ван-дер-ваальсово отталкивание между не связанными друг с другом атомами, а отсутствие цилиндрич. симметрии у связи, вокруг которой осуществляется вращение. В качестве аргумента приводится, в частности, тот факт, что замена атома H на атом F в ряде случаев не увеличивает, а уменьшает барьер. Указывается также, что попытки объяснить наблюдаемые барьеры электростатич. взаимодействием между несвязанными атомами приводят к неоправданно большим дипольным моментам взаимодействующих связей. Кроме того, приведенные автором вычисления для вращательных переходов ряда простых молекул в основном и первом возбужденном состояниях показывают, что движение протонов влияет на барьер меньше, чем изменение длины связи, вокруг которой осуществляется вращение. Это показывает, что прямое взаимодействие между атомами H мало влияет на барьер.

О. Птицын

31475. **Определение барьера внутреннего вращения пропиленоксида по микроволновому спектру. I. С у э й л е н, Х е р ш б а к** (Internal barrier of propylene oxide from the microwave spectrum. I. S w a l e n J e r o m e D., H e r s c h b a c h D u d l e y R.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 100—108 (англ.)

Для определения высоты барьера внутреннего вращения $V$ метильной группы в $C_3H_6O$ (I) исследован микроволновый спектр I в диапазоне 11—38 *кМгц*. Так как барьер в I высокий, расщепление уровней крутильных колебаний вследствие туннельного эффекта мало и может наблюдаться лишь в случае высоких $J$ или для возбужденных состояний крутильных колебаний. Ранее разработанная теория взаимодействия внутреннего вращения с вращением молекулы как целого (РЖХим, 1956, 12147) распространена на случай молекул, не обладающих симметрией (кроме симметрии метильной группы) при высоком барьере внутреннего вращения. Если $\sqrt{3} \geqslant [(9/4) 50 (h/8\pi^2 I_\alpha)] [(1 - \lambda_x I_\alpha) / I_x - (\lambda_y^2 I_\alpha) / I_y - (\lambda_z^2 I_\alpha) / I_z]^{-1}$, где $I_\alpha$ — момент инерции симметричного волчка $CH_3$ относительно его оси симметрии, $I_x$, $I_y$, $I_z$ — главные моменты инерции всей молекулы, $\lambda_x$, $\lambda_y$, $\lambda_z$ — направляющие косинусы оси $CH_3$, то подуровни $A$- и $E$-типов описываются гамильтонианами псевдожесткого волчка со слегка отличными вращательными постоянными. Величина дублетного расщепления является функцией высоты барьера. Идентифицированы вращательные переходы $\Delta J = 1$ в I (в основном $b$-типа), в основном колебательном состоянии до $J = 30$ и в первом возбужденном состоянии крутильных колебаний до $J = 10$. Расщепление линий основного состояния при $J < 14$ не разрешено. Найдены значения моментов инерции (в ат. ед. массы $\times$ $A^2$): 28,048; 75,654, 84,944. Полагая, что структура I соответствует структуре этиленоксида, т. е. принимая C—C (цикл) 1,471 A; C—O 1,436 A; C—H (цикл) 1,082 A; $\angle$ $H_2CC$ 158°6′; $\angle$HCH 116°15′, а также полагая для метильной группы $\angle$ HCH 109°28′; C—H

1,09 A, авторы находят C—C 1,513±0,020 A; ∠ CCC 120°57′±1°; угол между осью $C—CH_3$ и перпендикуляром к кольцу 33°47′±1°. По эффекту Штарка найдено, что $\mu = 2{,}00 \pm 0{,}02$ $D$ и лежит в основном в плоскости кольца. Высота барьера внутреннего вращения, определенная по дублетному расщеплению 12 линий основного состояния с $J$ от 15 до 27, оказалась равной $V_3^\circ = 2710$ *кал/моль* (948 $см^{-1}$). По расщеплению линий в первом возбужденном состоянии крутильных колебаний $v = 1$ ($\nu \approx 205$ $см^{-1}$) найдено $V_3'$ 2560 *кал/моль* (805 $см^{-1}$). Расхождение ~ 6% между указанными величинами превышает погрешность эксперимента, хотя вследствие неопределенности структуры точность определения $V_3$ составляет ± 200 *кал/моль*. Наблюдались также переходы в состоянии $v = 2$, хорошо согласующиеся с величиной $V_3'$ и $V_6 = 0$. Авторы указывают, что наблюдаемое расхождение между $V_3^\circ$ и $V_3'$ объясняется неточностью теории для высоких $k$ в основном состоянии крутильных колебаний. Т. Бирштейн

31476. **Микроволновый спектр и барьер внутреннего вращения в *транс*-фторпропилене. Сигел** (Microwave spectrum and barrier to internal rotation for *trans*-fluoroprpropylene. Siegel Seymour), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 989—990 (англ.)

Исследован микроволновый спектр *транс*-$CH_3CH=$ $=CHF$ в диапазоне 8—37 *кМгц*. Каждый из уровней асимметричного волчка расщеплен на два подуровня $A$ и $E$ вследствие внутреннего вращения, что приводит к дублетному расщеплению линий. В основном состоянии эти дублеты в ряде случаев были разрешены, расстояние между линиями 0,5—5,5 *Мгц*; в возбужденном состоянии крутильных колебаний 100—180 *Мгц*. Определены вращательные постоянные для линий $A$ и $E$, для этого решалось вековое ур-ние для $H_{VE}$. Найдена структура молекул, согласующаяся со значениями вращательных постоянных (в A): C—F 1,33; C=C 1,35; C—C 1,50; =C—H 1,07; —C—H 1,09; ∠CCC 124°45′; ∠CCF 120°00′; ∠CCH 120°00′; ∠CC — ось $a$ 18°22′. Не представлялось возможным точно разделить члены $V_3$ и $V_6$ в потенциальном барьере. Найдено $V_6 \leqslant 15$ *кал*, $V_3 = 2200 \pm 100$ *кал*. Исследован эффект Штарка линий $1_{10} \to 2_{11}$; $1_{01} \to 2_{02}$; $2_{13} \to 3_{13}$ и найдено $\mu_a = 1{,}85 \pm 0{,}02$ $D$. Оценено $\mu_b < 0{,}02\,D$.

Т. Бирштейн

31477. **Микроволновые спектры молекул, обладающих внутренним вращением. I. Пропилен. II. Метилаллен. Лайд, Манн** (Microwave spectra of molecules exhibiting internal rotation. I. Propylene. II. Methylallene. Lide David R., Jr, Mann D. E.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 868-873, 874-877 (англ.)

*I*. С помощью спектрометра со штарковской модуляцией в диапазоне 17—36 *кМгц* исследован спектр $H_3CCH = CH_2$ (I) и $H_3CC^{13}H = CH_2$ (II). Наблюдались переходы $J = 0 \to 1$, $1 \to 2$. $\Delta K_{-1} = 0$, $\Delta K_{+1} = 1$ в основном и возбужденных состояниях крутильных колебаний. Каждая из линий $J = 1 \to 2$ является дублетом вследствие внутреннего вращения. Расщепление в основном колебательном состоянии ~0,3 — 1,0 *Мгц*. Анализ спектра произведен на основе ранее предложенной теории (РЖХим, 1957, 76449), хорошо описывающей наблюдаемый спектр. По частотам компонент $\nu_A$ на основе теории жесткого волчка найдены моменты инерции (в ат. ед. массы × $A^2$): I 10,973 ± 0,015; 54,313 ± 0,001; 62,175 ± 0,001; II 11,160 ± 0,015; 54,318 ± 0,001; 62,382 ± 0,001. Величина $I_a + I_b - I_c$, равна 3,110 ± ± 0,015 и 3,096 ± 0,015 ат. ед. массы × $A^2$ для I и II, соответственно, совпадает с моментом инерции группы $CH_3$, относительно ее оси симметрии 3,103 ат. ед. массы × $A^2$, что свидетельствует о плоской структуре молекулы пропилена (кроме атомов H метильной группы). По дублетному расщеплению линий и линейному эффекту Штарка определен барьер внутреннего вращения $V_0 = 692{,}4 \pm 6$ $см^{-1} = 1978 \pm 17$ *кал/моль*, что согласуется с результатами калориметрич. измерений. По эффекту Штарка найдено $\mu_a = 0{,}360 \pm 0{,}001$ $D$; $\mu_b = 0{,}05 \pm 0{,}02$ $D$, полный момент $\mu = 0{,}364 \pm 0{,}003$ $D$ направлен под углом 8° ± 3° к главной оси инерции $a$, составляющей угол 24°36′ с осью симметрии группы $CH_3$ для I. Полагая ∠ HCH 107°11′ и CH 1,090 A (метильная группа), CH 1,070 A, ∠ C = CH = ∠ C = CH 120°, авторы находят: CC 1,488 A; C = C 1,353 A; ∠ CCC = 124°45′.

*II*. Исследован спектр $CH_3CH = C = CH_2$ в диапазоне 16—33 *кМгц*. Наблюдались переходы $J = 1 \to 2$, $2 \to 3$, $3 \to 4$ $\Delta K_{-1} = 0$, $\Delta K_{+1} = 1$, большинство линий вследствие внутреннего вращения являются дублетами с расщеплением < 3 *Мгц*. Анализ спектра произведен на основе предложенной выше теории, хорошо описывающей наблюдаемый спектр. При расчете эффективных вращательных постоянных по частотам компонент $\nu_A$ учтена поправка на центробежное возмущение в виде $- D_J J^2 (J + 1)^2 - D_{JK} K^2 J (J + 1)$ при $D_J = 1{,}2$ *кгц* $D_{JK} = -54$ *кгц*. Найдены моменты инерции (в ат. ед. массы × $A^2$): 14,93±0,08; 120,321±0,001; 128,713±0,001. По дублетному расщеплению линий найдена высота барьера внутреннего вращения $V_0 = 556{,}0 \pm 2$ $см^{-1} =$ $= 1589 \pm 6$ *кал/моль*, что согласуется с калориметрич. данными. По эффекту Штарка найдено $\mu_a = 0{,}394 \pm 0{,}002$ $D$; $\mu_b = 0{,}070 \pm 0{,}001$ $D$; полный момент $\mu = 0{,}401 \pm 0{,}002$ $D$ направлен под углом 10°8′ ± 11′ к главной оси инерции $a$, составляющей угол 38°10′ с осью симметрии группы $CH_3$. При тех же предположениях относительно положения атомов H, что и в части I, авторы находят C — C 1, 48 A, C = C 1,33 A, ∠ C — C = C 123°.

Т. Бирштейн

31478. **Инфракрасные спектры клатратных соединений гидрохинона. Хекстер, Голдфарб** (Infra-red spectra of quinol clathrate compounds. Hexter R. M., Goldfarb T. D.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 3-4, 171—178 (англ.)

Исследованы ИК-спектры в области 1—15 μ α-гидрохинона, β-гидрохинона и клатратов последнего с молекулами HCl, $H_2S$, $SO_2$, $CO_2$. Спектры подтверждают ранее сделанные предположения (Palin D. E., Powell H. M., J. Chem. Soc., 1947, 208—221) о различии кристаллич. структур α- и β-гидрохинона. Предположение о столкновениях включенных молекул со стенками «ячейки» в $CO_2$ подтвердилось значением вычисленной из кинетич. теории полуширины линии = 15,9 $см^{-1}$, порядок которой совпал с экспериментом. Отсюда авторы заключили о степени свободы вращательного движения включенной молекулы.

И. Качкурова

31479. **Молекулярные соединения. VIII. Доказательство существования 2 : 1- и 1 : 2-комплексов 1,3,5-тринитробензола и N,N-диметиланилина в растворах хлороформа. Росс, Лейбс** (Molecular compounds. VIII. Evidence for the existence of 2 : 1 and 1 : 2-complexes in chloroform solutions of 1,3,5-trinitrobenzene and N,N-dimethylaniline. Ross Sidney D., Labes Mortimer M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 76—80 (англ.)

Спектроскопическим путем определены константы равновесия $K$ для образования комплекса 1,3,5-тринитробензола (I) с N,N-диметиланилином (II) в $CHCl_3$ при 24,8 ± 0,1°. Определены коэф. погашения в области 440—560 *mμ* и значения $K$ в большом интервале отношений конц-ии $C_I : C_{II}$. Для интервалов отношений $C_I : C_{II}$ 5,8 · $10^{-4}$—7,0 · $10^{-3}$, 8,0 · $10^{-1}$—

$2{,}2\cdot10^{-2}$, 11—64, а также для $C_I : C_{II} = 1$ величины $K$ найдены в пределах 0,60—0,70, 0,79—1,06, 1,12—1,23 и 1,79—1,91 *л/моль* соответственно. Подробное обсуждение результатов приводит к выводу о наличии в р-ре комплексов I с II в соотношениях 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1. Изучено влияние присутствия комплексов 1 : 2 и 2 : 1 на значение $K$, определяемое для комплекса 1 : 1. Найдены правильные значения $K$ для комплексов 1 : 1 и 1 : 2. Проведено обсуждение прежних работ, где предполагалось образование только комплекса 1 : 1 и поэтому были получены неправильные значения $K$. Часть VII см. РЖХим, 1957, 25827.

Е. Шусторович

31480. **Межмолекулярные соединения пиридина и уксусной кислоты. Гурвиц, Михальчик, Погожельская** (Związki międzycząsteczkowe pirydyny i kwasu octowego. Hurwic Józef, Michalczyk Jerzy, Pogorzelska Krystyna), Roczn. chem., 1957, **31**, № 1, 265—275 (польск.; рез. русск.)

Определена диэлектрич. поляризация (ДП) смесей пиридина (I) и уксусной к-ты (II) в соотношениях, соответствующих I · 4 II и 21 · 3 II, в разб. бензольных р-рах. Разность между эксперим. значением ДП и суммой ДП составных частей смеси равна в случае первого р-ра 0,87 *см*³, а в случае второго 1,04 *см*³. Таким образом ДП проявляет большие отклонения от аддитивности, так же как и другие физ. величины, относящиеся к исследуемым смесям. Предполагается наличие ряда комплексов состава, зависящего от конц-ии. Предложен вероятный механизм образования этих комплексов. Библ. 21 назв.

H. Wróblowa

31481. **Природа водородной связи. III. Измерение интенсивности инфракрасного поглощения гидроксила и гидроксила, участвующего в образовании водородной связи. Теория повышения интенсивности поглощения при образовании водородной связи. Цубомура** (Nature of the hydrogen bond. III. The measurement of the infrared absorption intensities of free and hydrogen-bonded OH bands. Theory of the increase of the intensity due to the hydrogen bond. Tsubomura Hiroshi), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 927—931 (англ.)

Измерена интенсивность ИК-полосы OH р-ров фенола в *н*-гептане и $CCl_4$ в присутствии акцепторов протона. Показано, что с увеличением смещения полосы OH в сторону меньших частот, обусловленного образованием водородной связи (ВС), ее интегральная интенсивность монотонно растет. Наблюдаемое увеличение $\partial\mu/\partial r$ при образовании ВС объясняется тем, что имеет место резонансное взаимодействие между нормальной структурой ВС O—H...X и полярной структурой, возникающей при переносе электрона от X к атому кислорода группы OH. Величина $\partial\mu/\partial r$ представляется в виде суммы $\partial\mu_0/\partial r$ и $\partial\mu_T/\partial r$, где $\partial\mu_0/\partial r$ — производная дипольного момента связи OH, а $\mu_0$ — дипольный момент свободной молекулы. С увеличением прочности ВС вес полярной структуры возрастает, что приводит к общему росту величины $\partial\mu/\partial r$. На основании сравнения теоретич. кривой $I/\Delta\nu$ с экспериментально найденной, автор высказывает предположение, что знак $\partial\mu_0/\partial r$ положительный. Особо рассмотрен случай образования внутримолекулярной ВС, напр. в салициловой к-те, когда несмотря на значительную прочность ВС, интенсивность полосы OH мала. Это исключение из данной общей теории автор объясняет участием в резонансе очень устойчивых резонансных структур хиноидного типа, в результате чего перенос электрона от X к кислороду OH в значительной степени компенсируется обратным переносом $\pi$-электронного заряда. Часть II см. РЖХим, 1956, 77333.

В. Алексанян

31482. **Аномальный эффект, наблюдаемый при исследовании межмолекулярной водородной связи метанола в неполярном растворителе. Сансьер** (Anomalous effect observed in the study of intermolecular hydrogen bonding of methanol in a nonpolar solvent. Sancier Kenneth M.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 8, 1127—1128 (англ.)

Для изучения водородной связи (ВС) исследовано равновесие системы жидкость — пар для метанола (I) в $CCl_4$ в интервале конц-ий от 1,00 до 0,0002 мол. долей и т-р от 10 до 50°. Обнаружено, что при конц-иях ниже 0,004 наблюдается резкое снижение упругости пара I над р-ром. С применением метода меченых атомов это аномальное явление было объяснено тем, что при низких конц-иях становится заметной адсорбция I на стекле. В связи с этим примененный метод оказался непригодным для изучения природы ВС. Полученные результаты демонстрируют возможные ошибки при исследованиях в стеклянной аппаратуре.

В. Казакова

31483. **Исследование водородной связи в метаноле по инфракрасным спектрам методом изоляции матриц. Ван-Тил, Беккер, Пиментел** (Infrared studies of hydrogen bonding of methanol by the matrix isolation technique. Van Thiel Matthias, Becker Edwin D., Pimentel George C.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 95—99 (англ.)

Ранее описанным методом изоляции матриц (РЖХим, 1957, 33956) в области вал. кол. OH и CH исследованы ИК-спектры метанола (I), суспензированного в твердом азоте (II). Изучались образцы с различным отношением содержания II и I (II/I). В исследованных спектрах в области вал. кол. OH найдено 5 полос поглощения: 3660, 3490, 3445, 3290 и 3250 *см*⁻¹, интенсивность которых существенно зависит от II/I. Из рассмотрения хода зависимости интенсивности указанных полос (измеренных относительно интенсивности полосы CH 2965 *см*⁻¹) от II/I авторы заключают, что полоса 3660 *см*⁻¹ относится к мономеру, полосы 3490 и 3445 *см*⁻¹ — соответственно к димеру и тримеру, а полоса 3290 *см*⁻¹ — к тетрамеру. Зависимость интенсивности полосы 3250 *см*⁻¹ от II/I приблизительно такая же, как и для полосы 3290 *см*⁻¹, но несколько отличается в области малых значений II/I, поэтому ее интерпретация неопределенна. Опираясь на заметное различие смещений полос димера и тримера от смещения полос тетрамера, авторы высказывают предположение, что первые два ассоциата имеют циклич. плоскую структуру, а более высокие — цепочечную; различие частот объясняется тем, что в циклич. структуре углы O—H...O малы и взаимодействие O—H и O менее сильно (соответственно смещение меньше) по сравнению с цепочечными структурами, где углы O—H...O велики. В. Алексанян

31484. **Водородная связь тиоловой группы в дитиофосфиновых кислотах. Аллен, Колклаф** (Hydrogen bonding of the thiol group in phosphinodithioic acids. Allen Geoffrey, Colclough R. O.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3912—3915 (англ.)

Исследованы ИК-спектры в области частот вал. кол. SH-дифенил-(I) и диэтилдитиофосфиновой (II) к-т. В спектрах твердых, жидких и конц. р-ров I в инертных р-рителях наблюдаются полосы 2420 и 2560 *см*⁻¹. При разбавлении р-ров или повышении т-ры интенсивность диффузной полосы 2420 *см*⁻¹ значительно уменьшается. Подобная картина наблюдается в спектре II. Авторы объясняют диффузность полосы 2420 *см*⁻¹ наличием ассоциированных через водородные связи (ВС) SH...S полимерных комплексов $(R_2PS\cdot SH)_n$. Удвоение полосы 2420 *см*⁻¹ в спектрах эфирных р-ров I объяснено наличием двух видов ВСSH...S и SH...O. Из сравнения спектров I, II и тио-

бензойной и тиоуксусной к-т авторы делают вывод о большей полярности связей P=S и S—H в дитиофосфиновых к-тах, чем C=S и S—H в тиокарбоксильных к-тах. Энергия ВС в I и II составляет ~ 1 *ккал/моль*.
Е. Попов

---

См. также: Структура молекул: органич. 31524; 11903Бх; по рентген. данным 31485, 31486, 31507, 31508, 31510, 31511, 31518, 31520, 31522, 31523, 31526, 31612. Теория твердого состояния 31537, 31538, 31555. Энергия связей 31749. Спектры 32023; 11915Бх. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 31563, 31564. Магнитные св-ва 31387, 31568—31576, 31608, 31615, 31841, 31957, 31961. Реакционная способность 31770. Межмол. взаимодействие и водородная связь 31724, 32316. Связь металлов 31487. Центросим. молекулы 31491

## КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

**31485. Кристаллохимические исследования природы донорно-акцепторной связи в комплексных соединениях. Звонкова З. В.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 10, 2334—2345

Дан кристаллохим. анализ природы хим. связи в соединениях металлов с незаполненными *s,p*-орбитами: Hg, Tl, Pb. В рядах аддендов Cl, Br, J и O,S установлено увеличение степени использования *p*-состояния атома M в связях M—X. Рассмотрен вопрос о *транс*-влиянии в комплексных соединениях Pt. По кристаллохим. данным автора, различие в реакционной способности соединений Pt обусловлено преимущественным участием разных *d—s—p*-состояний атома металла в связях с различными аддендами. Произведен анализ рентгеноструктурных данных для установления распределения зарядов атомов в комплексных соединениях B с донорно-акцепторной связью. Утверждается, что хим. связь в комплексах $[(F^{\delta_2^-})_3B^{\delta_1^+}-N^{\delta_3^-}]$ является полярной донорно-акцепторной связью с недостаточным числом электронов у атома B и использованием $sp^3$-гибридных орбит атома B для перекрывания с асимметричной свободной парой электронов атома N. Л. Воронцова

**31486. О природе химической связи в комплексных роданидах металлов. Звонкова З. В.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 2074—2077 (рез. англ.)

В литературных данных приводятся две структурные ф-лы иона родана: $S^-—C{\equiv}N$ (спектроскопич. определение (Langseth A. и др., Z. phys. Chem. Abt., 1934, B27, 100)) и $S{=}C{=}N^-$ (измерение эффекта Фарадея (Voigt D. Acad. Sci., 1947, **225**, 1151)). На основании рентгенографич. измерений межатомных расстояний S—C (1,58 A) и C=N (1,24 A) в ионе родана (Звонкова З. В., Жданов Г. С., Ж. физ. химии, 1949, **23**, 1495) и сильной водородной связи N—H...N в $NH_4SCN$ установлено распределение электронной плотности в ионе $S{=}C{=}N^-$. Близость межатомных расстояний в ионе и ковалентной группе родана объясняется автором изменением валентного состояния атома S в ковалентной группе $—S^{\delta+}{=}C{=}N^{\delta_2^-}$. Отмечается уменьшение расстояния C=N в ковалентной изороданогруппе —N=C=S по сравнению с изолированной двойной связью: возрастание *π*-взаимодействия в связи S=C увеличивает *π*-взаимодействие свободной пары электронов атома N с атомом C.
Л. Воронцова

**31487. Участие ковалентных связей в структуре металлических $A_3B$-фаз типа β-W. Мильнер** (Die Beteiligung von kovalenten Bindungen an der β-W-Struktur der metallischen $A_3B$-Phasen. Millner Theodor), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292**, № 1-3, 25—27 (нем.)

Высказано предположение, что в структурах фаз $A_3B$ типа β-W атомы, образующие бесконечные цепи —A—A—A—, связаны друг с другом ковалентной связью. Условием образования этих фаз автор считает наличие у A-атома по крайней мере двух валентных *d*-электронов, участвующих в ковалентной связи (кроме *s*-электронов, участвующих в металлич. связи). Показано, что это условие выполняется для всех известных $A_3B$-фаз типа β-W, так как общее число валентных электронов A-компонентов (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta) равно 4—6. П. Крипякевич

**31488. Общий алгебраический подход к фазовой проблеме. I. Пространственная группа $P\bar{1}$. Хауптман, Карл** (A unified algebraic approach to the phase problem. I. Space group $P\bar{1}$. Hauptman H., Karle J.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 4, 267—270 (англ.)

Предложенный метод основан на выражении произведения произвольного числа (здесь до 6) нормированных структурных факторов $\Pi_{i=1}^{q}E_{hi}$ для центросимметричных структур. Выведены ф-лы для определения знаков структурных факторов, и в частности типа $E_{2h}$ только на основании интенсивностей. Часть этих ф-л подтверждает ранее полученные, другая — является их важным дополнением, но, в отличие от вероятностных, ф-лы имеют истинный характер. Указано на возможность использования ф-л произведения высших порядков. Полученные ф-лы справедливы для структуры, состоящей из N идентичных точечных атомов в общих положениях. Т. Тархова

**31489. О применении статистических методов к изучению кристаллического строения белков. Луццати** (Sur l'emploi des méthodes statistiques dans l'etude de la structure cristalline des protéines. Luzzati V.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 12, 795—806 (франц.; рез. англ.)

Рассматриваются 4 возможные статистич. схемы (модели) расположения атомов в элементарных ячейках объектов со сложной мол. структурой: 1) вероятность нахождения любого атома в объеме *dv* элементарной ячейки определяется, как *dv/v*; 2) предположено, что эта вероятность является некоторой функцией *q*(*r*) положения объема *dv*; 3) элементарная ячейка разбивается на ряд областей, содержащих достаточно много атомов; в каждой из них положение атома в любом элементе объема *dv* мыслится равновероятным; 4) элементарная ячейка разбивается также на отдельные области, однако эти области малы и могут вмещать не более одного атома. Вводится функция вероятности заполнения такой области, она зависит от расположения области в элементарной ячейке. Последняя модель учитывает корреляцию в положениях атомов, возникающую вследствие ограничений, накладываемых хим. связями и стерич. препятствиями. Для схемы 1 вероятность определенного значения интенсивности $p(I)\cdot dI$, а также среднее значение интенсивности $I$ были определены ранее (Wilson A. J. C., Acta crystallogr., 1949, **2**, 318). В настоящей работе проведен расчет этих величин для всех четырех схем. Анализ полученных соотношений показывает, что для схемы 2 $\bar{I}$ должна быть или больше, или равна (при больших *s*) $\bar{I}$, рассчитанной для схемы 1. Кривая $\bar{I}$ для схемы 3 должна идти ниже кривой интенсивности схемы 2, совпадая с ней при больших *s*. Промежуточное между ними положение должна занимать кривая для схемы 4. Все кри-

ные при больших $s$ совпадают. Эксперим. кривые $\bar{I}$, построенные для кристаллов рибонуклеазы II и метгемоглобина лошади, не совпадают с вильсоновской кривой, рассчитанной для схемы 1. Сделана попытка определить ход кривой $\Phi_2 = \Sigma_j^N \; f_j^2$ для рибонуклеазы относительно кривой $\bar{I}$. Показано, что относительный ход этих кривых не согласуется со схемой 2. Построенные для эксперим. данных кривые моментов нулевого и 1-го порядка (соответственно $\mu(x) = \int^x p(x)\,dx$ и $\nu(x) = \int_0^x xp(x)\,dx$), $x = I/I^0$, близки к теоретич. кривым для схем 2, 3 и 4 и не согласуются с расчетами для схемы 1. Н. Андреева

31490. **Изоморфное замещение и определение фазы в нецентросимметричных пространственных группах.** П е р у ц (Isomorphous replacement and phase determination in non-centrosymmetric space groups. P e r u t z M. F.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 11, 867—873 (англ.)

Предложен метод прямого решения фазовой проблемы в белках (Б, кристаллизующихся в нецентросимметричных группах) с помощью изоморфных рядов из трех (или более) членов: Б без тяжелого атома и двух Б с тяжелыми атомами $H_1$ и $H_2$ в различных положениях. Для Б с большими элементарными ячейками роль тяжелого атома играет асимметричная группа из тяжелых атомов. Первый этап состоит в нахождении положения тяжелого атома (или группы атомов) в каждом из двух Б относительно произвольного начала координат в каждом Б; второй — в нахождении относительного положения этих начал координат. Показано, что если в центросимметричных группах (или их проекциях) первая задача решается с помощью разностного синтеза Паттерсона с коэф. $(|F_H| - |F|)^2$, то в нецентросимметричных группах возможен синтез Паттерсона только с коэф. $|F_H| - |F|^2$. Последний дает 2 сорта пиков: $H - H$ и $H - P$ ($P$ — пики электронной плотности Б). Выведены 2 сорта функций для нахождения относительных координат тяжелых атомов с высокой степенью точности: первая — ряд Фурье вида $C'(u, v, w) = (1/V) \; \Sigma_h \Sigma_k \Sigma_l \; (A_1 A_2)_{hkl} \cos 2\pi (hu + kv + lw)$, где $A_1$ и $A_2$ — действительные части структурного фактора Б без тяжелого атома, вычисленные относительно начал координат, взятых в положениях тяжелых атомов $H_1$ и $H_2$, и вторая — ряд Фурье вида $C(u, v, w) = (1/V) \; \Sigma_h \Sigma_k \Sigma_l \; [(|F_{H_1}|^2 - |F|^2)(|F_{H_2}|^2 - |F|^2)]_{hkl} \times \cos 2\pi (hu + kv + lw)$, где $F$, $F_{H_1}$, $F_{H_2}$ — структурные факторы Б без тяжелого и с тяжелыми атомами соответственно. Рассмотрено применение метода к ф. гр. $P_2$ и $P_3$. Метод проверен на гипотетич. случае (близком к реальным) с использованием эксперим. данных $F^2(0kl)$ метгемоглобина лошади и расчетных значений $F_{H_1}^2$ и $F_{H_2}^2$ для заданных параметров тяжелых атомов $H_1$ и $H_2$. Т. Тархова

31491. **О центросимметричных молекулах в нецентросимметричных пространственных группах.** Х е р б ш т е й н, Ш о й н и н г (On centrosymmetric molecules in non-controsymmetric space groups. H e r b s t e i n F. H., S c h o e n i n g F. R. L.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 10, 657—663 (англ.)

Обосновывается возможность для соединений с центросимметричной молекулой давать нецентросимметричные кристаллы. Подтверждена для 4,4′-динитродифенила (Niekerk J. N. van, Proc. Roy. Soc., 1943, A181, 314) ф. гр. $Pc$. Исследование на пироэлектричество подтвердило правильность этого определения. Проведено теоретич. исследование распределения интенсивностей от нецентросимметричных кристаллов с центросимметричными молекулами 4,4′-динитродифенила и 1,2-5,6-дибензантрацена (РЖХим, 1957, 18273). Показано, что влияние мол. симметрии на распределение интенсивностей является значительным. Теоретич. данные хорошо подтверждаются сравнением с экспериментальными. Предложена новая номенклатура и символы для функций распределения. Т. Полынова

31492. **Метод изоморфных замещений, применённый к молекулам, содержащим сходные атомы.** С ь ю т о р (The isomorphous-replacement method applied to molecules containing like atoms. S u t o r D. J u n e), Acta crystallogr., 1956, 9, № 11, 969—970 (англ.)

Введение тяжелого атома в соединения часто является удобным методом анализа, однако сказывается на точности определения координат более легких атомов. В связи с этим предложен метод введения атома, близкого по атомному номеру ко всем остальным атомам. Выбираются 2 соединения с близкими параметрами решетки и аналогичными по строению молекулами, одна из которых содержит замещенный атом. Подсчет разностной проекции Паттерсона с коэф. $F_1^2 - F_2^2$ позволяет определить параметры атомов. Точность определения параметров проверяется с помощью построения разностной проекции Паттерсона с коэфф. $(F_1 - F_2)^2$. С помощью предложенного метода одновременно определены 2 неизвестные структуры: кофеина и теофиллина, которые не удавалось решить другими методами. Т. Тархова

31493. **Диаграмма изменений структурного фактора для определения кристаллической структуры.** М о р л и, Т е й л о р (A variable structure-factor graph for use in crystal-structure determination. M o r l e y K. A., T a y l o r C. A.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 2, 54—58 (англ.)

Принцип предложенного номографа основан на графич. методах Брэгга и Липсона (Bragg W. L., Lipson H., Z. Kristallogr., 1936, 95, 323) обнаружения с помощью контурных кривых структурного фактора структурно-чувствительных положений атомов. Недостаток этого метода — трудоемкость построения большого числа графиков — устраняется в описываемом приборе созданием переменных графиков структурного фактора с помощью системы параллельных проволок, которые быстро можно установить перпендикулярно рассматриваемому вектору обратной решетки с взаимными расстояниями, обратно пропорциональными модулю этого вектора. Приведена принципиальная механич. схема прибора, связывающая прямую и обратную решетки, описано пользование этим прибором. Указывается, что с помощью этого прибора удалось решить целый ряд структурных проблем для органич. соединений. Т. Тархова

31494. **Определение углов отражения, ширины линий и интенсивностей рентгеновских интерференций на гониометре со счетчиком Гейгера, работающем по принципу Зеемана — Болина.** З е г м ю л л е р (Die Bestimmung von Glanzwinkeln, Linienbreiten und Intensitäten der Röntgen-Interferenzen mit einem Geiger-Zählrohr-Goniometed nach dem Seemann-Bohlin-Prinzip. S e g m ü l l e r A r m i n), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 8, 448—454 (нем.; рез. англ.)

Исследовалась точность измерений на рентгенгониометре с Г.— М.-счетчиком в установке «на отражение». Приводятся теоретич. ф-лы для расчета угла $\Theta$ и ширины линий. Применение острофокусной трубки с Cu-анодом и кристалла-монохроматора позволило измерять угол $\Theta$ с ошибкой $< 0{,}01°$. Для получения высокой разрешающей способности изогнутые образцы помещали на фокусирующую окружность. Это позволяло хорошо разделять $K_{\alpha_1 \alpha_2}$ -дублет, а облучение большой поверхности образца давало возможность производить исследование крупнозернистых и текстурованных образцов. В. Ш.

**31495. Рентгенографическое определение двойников деформации в меди. Шеррилл, Уиттелс, Блунтт** (X-ray determination of conjugate deformation twins in copper. Sherrill F. A., Wittels M. C., Blewitt T. H.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 5, 526—529 (англ.)

Однозначное определение ориентировки двойников производилось с помощью уникального рентгеновского метода с использованием спец. приставки к дифрактометру Норелко с широким диапазоном углов. Приставка дает возможность осуществлять 2 дополнительных движения: повороты образца вокруг нормали к его поверхности и вокруг оси дифрактометра. Деформация монокристалла Cu квадратного сечения, подвергнутого растяжению при 4,2° K, привела к образованию двойников, относящихся к двум различным ориентировкам (111), связанным с первоначальной ориентировкой образца. М. Бородкина

**31496. Рентгенографическое изучение тонкой структуры измельченных порошков никеля. Кохановская** (Roentgenografické studium jemné struktury mletého práškového niklu. Kochanovská Adéla), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 2, 150—161 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 4, 455—467 (рез. англ.)

Проведено исследование изменения тонкой структуры (по изменению ширины, интенсивности и положению дифракционных колец) Ni в процессе длительного измельчения. На основе этих данных изучались искажения I и II рода, появляющиеся при послойных деформационных сдвигах и в результате пластич. анизотропии. Найденные изменения межплоскостных расстояний интерпретируются как объемные изменения кристаллич. решетки. Т. Гольдер

**31497. Структура δ-фазы в системе уран-цирконий. Бойко** (The structure of the δ phase in the uranium-zirconium system. Boyko E. R.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 11, 712—713 (англ.)

Рентгенографически исследована δ-фаза в системе U—Zr ($UZr_2$). Найдено, что она имеет гексагон. структуру ( $a$ 5,03, $c$ 3,08 A) со следующими положениями атомов: 1 Zr в 000, 1 Zr + 1 U неупорядоченно в $^2/_3{}^1/_3{}^1/_2$ и $^1/_3{}^2/_3{}^1/_2$: тип $AlB_2$, ф. гр. $C6/mmm$. П. К.

**31498. Температурная зависимость параметров решетки никельарсенидных фаз. Шнейдер, Имхаген** (Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von NiAs-Phasen. Schneider A., Imhagen K. H.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 11, 324 (нем.)

Рентгенографически исследована температурная зависимость параметров решетки и межатомных расстояний в соединениях со структурой типа NiAs. Расстояние между атомами металла ($d_A$), параллельное оси $c$, возрастает при повышении т-ры от 20 до 800° у NiSe на $3{,}2_0$%, NiTe $2{,}8_0$%, NiAs $2{,}7_0$%, NiSb $1{,}6_4$%; NiSn (20—750°) $1{,}8_0$%, NiBi (20—640°) $1{,}8_3$%; TiSe $1{,}3_1$%, FeSe $0{,}8_5$%. Отношение $c/a$ возрастает с увеличением т-ры значительно лишь в том случае, когда оно при 20° < 1,63. Расстояние $d_{AB}$ также возрастает с увеличением т-ры от 20 до 800° (NiAs 2,0%, NiSb 1,54%, NiSe $1{,}8_8$%, NiTe $1{,}6_2$%). Найденные закономерности объясняются характером хим. связи в рядах исследованных соединений. П. Крипякевич

**31499. Частичное упорядочение в нестехиометрической фазе $Ti_{2+x}S_4$ ($0{,}2 < x < 1$). Уодсли** (Partial order in the non-stoichiometric phase $Ti_{2+x}S_4$ ($0.2 < x < 1$). Wadsley A. D.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 11, 715—716 (англ.)

Рентгенографически (метод порошка, λCu) изучены кристаллы состава $Ti_{2+x}S$, где $0{,}2 < x < 1$. Параметры гексагон. решетки: $Ti_{2,22}S_4$ $a$ 3,41 A, $c$ 11,46, ρ (эксп.) 3,35, ρ (выч.) 3,37; $Ti_{2,67}S_4$ 3,42, 11,41, 3,64, 3,71; $Ti_3S_4$ 3,44, 11,45, 3,74, 3,84; ф. гр. $P6_3mc$. На основании изучения кристаллов $Ti_{2,67}S_4$ методом проб найдено ($R = 0{,}16$), что структуру $Ti_{2+x}S$ можно описать с помощью следующих координат атомов: $2Ti_{(1)}$ $^1/_3$, $^2/_3$, $z_1$; $xTi_{(2)}$ $^1/_3$, $^2/_3$, $z_2$; $2S_{(1)}$ $^1/_3$, $^2/_3$, $z_3$; $2S_{(2)}$ 0, 0, $z_4$, где $z_1 = {}^3/_4$, $z_2 = 0$, $z_3 = {}^3/_8$, $z_4 = {}^1/_8$. Атомы S образуют искаженную плотнейшую упаковку, атомы $Ti_{(1)}$ занимают октаэдрич. пустоты так, что образуются заполненные слои Ti — S, которые располагаются в соответствии со структурным типом $C27$; атомы $Ti_{(2)}$ занимают октаэдрич. пустоты между слоями. Межатомные расстояния: Ti — S 2,45 A, Ti — Ti 2,86, S — S 3,43 и 3,48. Структура изученной фазы может рассматриваться как промежуточная между структурами $TiS_2$ (тип $C6$) и TiS (тип $B8$). По мнению автора, структуры многих селенидов и теллуридов переходных металлов могут являться промежуточными между структурными типами $C6$ и $B8$. Результаты работы отличаются от ранее полученных данных (РЖХим, 1957, 53742). П. Зорний

**31500. Обнаружение χ-фазы в сплаве 16% Cr, 15% Ni, 7% Mn, 6% Mo. Берталан, Блум** (Occurrence of chi phase in a 16 pct Cr-15 pct Ni-7 pct Mn-6 pct Mo alloy. Birtalan John, Bloom R. A.), Metals, 1956, 8, № 2, Sec. 2, 210—211 (англ.)

**31501. О структуре фаз, образующихся в системе Zr—Te. Хан, Несс** (Zur Struktur der im System Zirkon/Tellur auftretenden Phasen. Hahn Harry, Ness Peter), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 20, 534 (нем.)

В системе Zr—Te обнаружены фазы $ZrTe_3$ (I), $ZrTe_2$ (II), ZrTe (III), $Zr_4Te_3$ (IV) и $Zr_3Te$ (V). Образцы с малым содержанием Te (вплоть до состава III) пирофорны и сгорают на воздухе с большим выделением тепла. I кристаллизуется в монокл. сингонии, подобно $ZrS_3$ и $ZrSe_3$: II — по типу $CdJ_2$, III — по типу NiAs. IV кристаллизуется в тетрагон. сингонии, как и соответствующие соединения S и Se; V — по типу WC. Параметры решеток (в kX): I $a$ 5,95, $b$ 3,92, $c$ 20,8, β 97,7°; II $a$ $3{,}94_2$; $c$ $6{,}61_7$: III $3{,}94_5$, $6{,}63_4$: IV $3{,}68_0$, $9{,}54_2$; V $3{,}75_4$, $3{,}85_6$. О. Гайсинская

**31502. О структуре фаз, образующихся в системе Zr—Se. Хан, Несс** (Zur Struktur der im System Zirkon/Selen auftretenden Phasen. Hahn Harry, Ness Peter), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 20, 534 (нем.)

В системе Zr—Se обнаружены фазы $ZrSe_3$ (I), $Zr_3Se_4$ (II), $Zr_4Se_3$ (III) и $Zr_3Se_2$ (IV). Фазовая область $ZrSe_2$ (V), найденного ранее (Arkel A. E. van, Physica, 1924, 4, 286), простирается на состав $ZrSe_{1,7-2,0}$. I кристаллизуется в монокл. сингонии, подобно $ZrS_3$; II — в ромбоэдрич. (искаженный тип NaCl); III — в тетрагон., как $Zr_4S_3$, IV — структурный тип WC. Параметры решетки (в kX): I $a$ 5,42, $b$ 3,75, $c$ 19,5, β 97,6; V $a$ $3{,}76_5$, $c$ $6{,}13_9$; II $7{,}49_8$, $9{,}33_5$; III $3{,}61_9$, $8{,}44_6$; IV $3{,}54_1$, $3{,}60_7$. О Гайсинская

**31503. О кристаллической структуре $In_2Se_3$. Хан, Франк** (Zur Kristallstruktur des $In_2Se_3$. Hahn Harry, Frank Günter), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 20, 533—534 (нем.)

Изучена структура 2 модификаций $In_2Se_3$. Высокотемпературная форма кристаллизуется в виде больших графитоподобных таблитчатых кристаллов гексагон. симметрии; структура их слоистая. Параметры решетки: $a$ 3,99, $c$ 19,0 kX, $c/a$ 4,76, ϱ 5,91, Z = 2. Низкотемпературная модификация твердая и хрупкая; порошкограмма ее богата линиями, которые не удалось идентифицировать. О. Гайсинская

**31504. О влиянии выбора компонентов на структуру тройных и четверных фаз или соединений.** Сообще-

ние I. О структуре **смешанных кристаллов InAs с InSe, $In_2Se_3$ и InTe. Хан** (Über die Beeinflussung der Struktur ternärer und quarternärer Phasen bzw. Verbindungen durch die Wahl geeigneter Komponenten. Über die Struktur von Mischkristallen des InAs mit InSe, $In_2Se_3$ und InTe. Hahn Harry), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 20, 534 (нем.)

$In_2Se$, InSe и $In_2Te$ совместно с As нагревались в бомбе в течение многих дней при 600—700°. Образующиеся кристаллы имели структуру цинковой обманки. Параметры решетки (в kX): $In_2SeAs$ *a* $5{,}90_2$, $In_2Se_3As$ $5{,}81_4$, $In_2TeAs$ $6{,}07_5$. О. Гайсинская

31505. **Кристаллическая структура $PuAl_3$. Ларсон, Кромер, Стамбо** (The crystal structure of $PuAl_3$. Larson Allen C., Cromer Don T., Stambaugh C. K.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 7, 443—446 (англ.)

Рентгеноструктурное (метод Вейссенберга) исследование монокристалла показало, что $PuAl_3$ имеет гексагон. структуру (ф. гр. $P6_3/mmc$) с параметрами решетки: *a* 6,10 ± 0,02, *c* 14,47 ± 0,04 A и следующими положениями атомов: $Pu_{(1)}$ в 2(*b*) 0,0$^1/_4$; $Pu_{(2)}$ в 4(*f*) $^1/_3$, $^2/_3$, *z*; *z* 0,0892; $Al_{(1)}$ в 6(*h*) *x*, 2*x*, $^1/_4$; *x* 0,5156; $Al_{(2)}$ в 12(*k*); *x* 0,0816. Структура представляет собой новый тип, характеризующийся 6-слойной плотнейшей упаковкой (*ABCACB*) и упорядоченным распределением атомов. Координационные числа: у Pu 12(Al), у Al 12 (4Pu, 8Al). Расстояния между центральным и периферич. атомами не равны между собой вследствие смещения атомов с идеальных положений. Ранее опубликованная структура (РЖФиз, 1957, 1116) является приблизительной идеализированной структурой по сравнению с уточненной авторами. П. Крипякевич

31506. **О структуре окиси $PtO_2$. Шишаков Н. А.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 5, 689—690

Электронографически изучены кристаллы $PtO_2$. Проиндицированы определенные ранее (Finch G. J. и др., Proc. Roy. Soc., 1933, **141A**, 414) межплоскостные расстояния, откуда параметр решетки найден равным 3,10 A. С помощью метода радиального распределения (РЖХим, 1957, 53768) определено расстояние Pt—O 1,9 A. Упаковка в структуре является плотнейшей. Для построения кривой радиального распределения использовались только рефлексы *hk*0, так как другие отражения не наблюдались. Последнее автор объясняет отсутствием периодичности вдоль оси *c*, что указывает на дефектность решетки. Н. Зоркий

31507. **Кристаллическая структура хлоргидрата аминогуанидина. Брайден** (The crystal structure of aminoguanidine hydrochloride. Bryden John H.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 11, 677—680 (англ.)

Проведено рентгенографич. определение структуры $C(NH_2)_2NHNH_2Cl$ (методы вращения и рентгенгониометра). Параметры решетки: *a* 7,78, *b* 11,07, *c* 6,00 A, β 103°5′, ρ (выч.) 1,457, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/n$. Положения атомов, определенные по проекциям *P* (*uv*0), *P* (0*vw*) и ρ (*x*0*y*) (знаки *Fhk*0 вычислены по координатам $Cl^-$), уточнялись методом наименьших квадратов. Установлено плоское строение гуанидиновой части иона аминогуанидина. Группа $NH_2$ отклонена от плоскости на 0,093 A. Найдена одна водородная связь Cl...N (3,13A). Межатомные расстояния (в A): $C-N_{(1)}$ 1,32, $C-N_{(2)}$ 1,32; $C-N_{(3)}$ 1,35, $N_{(3)}-N_{(4)}$ 1,42 $N_{(1)}-N_{(4)}$ 2,71. Валентные углы: $N_{(1)}-C-N_{(2)}$ 122,1°; $N_{(2)}-C-N_{(3)}$ 115,0°; $N_{(1)}-C-N_{(3)}$ 122,9°, $C-N_{(3)}-N_{(4)}$ 116,5°. Л. Воронцова

31508. **Структура хлорида диацетамида кадмия. Кавалька, Нарделли, Когн** (La struttura del cloruro di (di)acetamide-cadmio. Cavalca L., Nardelli M., Coghi L.), Nuovo cimento, 1957, **6**, № 2, 278—285 (итал.; рез. англ.)

Продолжено (РЖХим, 1958, 23946) рентгенографич. исследование $Cd(CH_3CONH_2)_2Cl_2$. По проекциям Паттерсона и Фурье найдены координаты атомов. Комплексная молекула плоская, координация атома Cd — несколько искаженный квадрат, образованный 2 атомами Cl и 2 молекулами $CH_3CONH_2$. Так как атом Cl расположен почти на равных расстояниях от двух соседних атомов Cd, то координацию атома Cd можно считать близкой к октаэдру. Э. Г.

31509. **Упорядоченная и неупорядоченная структуры амезита. Аутон** (Order — disorder structures in amesite. Oughton Beryl M.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 11, 692—694 (англ.)

Дано более подробное, чем ранее (Brindley G. W. и др., Acta crystallogr., 1951, **4**, 552), описание неупорядоченной структуры (НС) амезита, причем использована недавно предложенная для кристаллов с НС терминология (РЖХим, 1957, 43780). Рассмотрена связь упорядоченной структуры (УС) (РЖХим, 1957, 10958) и НС амезита; первая оказывается одним из многих возможных случаев УС, которые могут быть выведены из НС. П. Зоркий

31510. **Кристаллическая структура моноклинной формы нафтазарина. Ватасэ, Осаки, Нитта** (Crystal structure of a monoclinic form of naphthazarin. Watase Hideo, Osaki Kenji, Nitta Isamu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 5, 532—536 (англ.)

Проведено рентгенографич. определение (методы колебания и рентгенгониометра) одной из трех моноклинных модификаций нафтазарина $C_{10}H_4O_2(OH)_2$, полученной в виде красных кристаллов из р-ра в уксусной к-те. Параметры решетки: *a* 3,74, *b* 7,63, *c* 14,53 A, β 97,1°, $Z = 2$, ф. гр. $P\,2_1$, а не $P\,2_1/c$ (см. РЖХим, 1957, 29676). Для определения положения атомов применен метод трансформаций Фурье (Knott G., Proc. Phys. Soc., 1940, **52**, 229) и проекций ρ(0*kl*) и ρ(*h*0*l*). Молекулы расположены под углом 28° к плоскости (100). Расстояние между плоскостями молекул 3,4 A. Внутримолекулярное OH...O расстояние ~2,5 A. Водородные связи замыкают 6-членные кольца, что согласуется с данными по ИК-спектрам (РЖХим, 1955, 25627). Л. Воронцова

31511. **Структуры соединений галогенов друг с другом. II. Гептафторид йода при —110° и при —145°. III. Заключительное сообщение о трифториде брома, пентафториде брома и пентафториде йода. Бербанк, Бенси** (Structure of the interhalogen compounds. II. Iodine heptafluoride at —110° C and at —145° C. III. Concluding note on bromide trifluoride, bromine pentafluoride, and iodine pentafluoride. Burbank Robinson D., Bensey Frank N., Jr), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 4, 981-982; 982-983 (англ.)

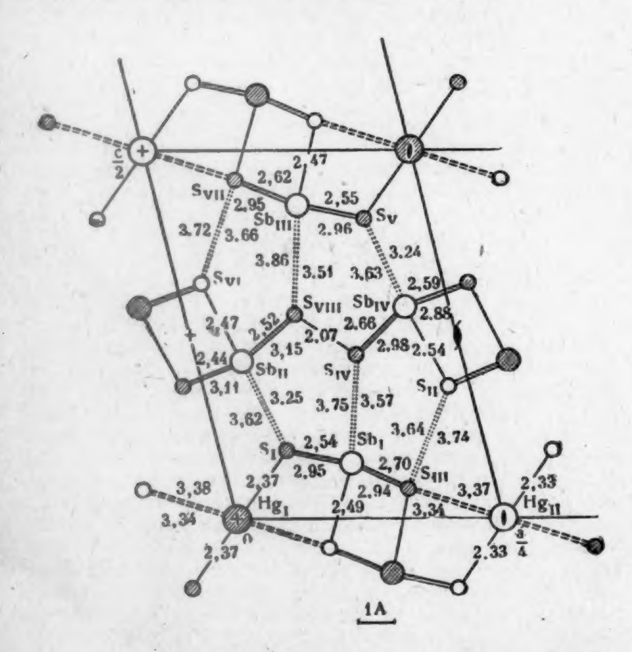
*II*. Проведено рентгенографич. исследование кристаллич. структуры двух модификаций $JF_7$. Для куб. модификации (от 0° до —120°) получено при — 110°: параметр решетки *a* 6,28 A, $Z = 2$, вероятная ф. гр. $Im3m$, Методом проекции и трехмерных сечений электронной плотности подтверждено предположение о свободном вращении или неупорядочном расположении осей молекул статистически с равной вероятностью вокруг каждой из трех осей куба. Ромбич. модификация (ниже —120°) исследована при —145°. Параметры решетки: *a* 8,74, *b* 8,87, *c* 6,14 A, $Z = 4$, ф. гр. *Aba*2; симметрия молекулы 2. Путем расчета серии трехмерных разностных синтезов электронной плотности найдены следующие положения атомов: J 000, $F_{(1)}$ 00 02777, $F_{(2)}$ 0,0862, 0,0974, —0,2361, $F_{(3)}$ 0,1235, 0,1566, 0,0585, $F_{(4)}$ 0,1695, —0,1189. 0,0310. Межатомные расстояния и валентные

углы: $J - F_{(1)}$ 1,71, $J - F_{(2)}$ 1,85, $J - F_{(3)}$ 1,80, $J - F_{(4)}$ 1,83 A; $F - J - F$ 63°15′—98°11′. Средняя стандартная ошибка 0,04 A. В идеализированной молекуле (симметрия *mm*) атом J лежит между основанием тетрагон. пирамиды из атомов F и двумя остальными атомами F. Этот вывод противоречит пентагонально-бипирамидальному расположению атомов F, предполагаемому на основании данных ИК- и спектров комб. расс. (Lord и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 522).

*III*. Проведено рентгеноструктурное исследование $BrF_3$ (I), $BrF_5$ (II) и $JF_5$ (III). Кристаллы I и II — ромбич., кристаллы III — моноклинные. Параметры решетки: I (—125°) *a* 5,34, *b* 7,35, *c* 6,61 A, $Z = 4$, ф. гр. $Cmc2_1$; II (—120°) 6,422, 7,245, 7,846 A, 4, $Cmc2_1$; III (—120°) *a* 15,16, *b* 6,86, *c* 18,20 A, β 93°14′, $Z = 12$, ф. гр. *Cc* или $C2/c$. Структура I изоморфна $ClF_3$ (часть I, РЖХим, 1954, 21319). Методом Паттерсона найдены координаты атомов. Длины связей и валентные углы: $Br - F_{(1)}$ 1,72, $Br - F_{(2)}$ 1,85, $Br - F_{(3)}$ 1,84 A; $F_{(1)} - Br - F_{(2)}$ 82,0°, $F_{(1)} - Br - F_{(3)}$ 88,4°. Для II методом Паттерсона с последующим уточнением трехмерными синтезами Фурье найдены координаты атомов ($R(hkl) = 0{,}184$). Длины связей и валентные углы: $Br - F_{(1)}$ 1,68, $Br - F_{(2)}$ 1,81, $Br - F_{(3)}$ 1,82, $Br - F_{(4)}$ 1,75 A; $F_{(1)} - Br - F_{(2)}$ 80,5°, $F_{(1)} - Br - F_{(3)}$ 86,5°, $F_{(1)} - Br - F_{(4)}$ 85,4°. Идеализированная молекула имеет форму тетрагон. пирамиды с атомом $Br_{(1)}$, лежащим ниже ее основания. Л. Школьникова

**31512. Кристаллическая структура ливингстонита $HgSb_4S_8$. Ниидзэки, Бюргер** (The crystal structure of livingstonite, $HgSb_4S_8$. Niizeki N., Buerger M. J.), Z. Kristallogr., 1957, **109**, № 2, 129—157 (англ.; рез. нем.)

Проведено полное структурное исследование ливингстонита, определившее для этого минерала хим. ф-лу $HgSb_4S_8$ вместо ранее установленной $HgSb_4S_7$. Параметры решетки: *a* 30,25, *b* 4,00, *c* 21,48 A, β 104° 12′, ρ 5,06, $Z = 8$, ф. гр. $A2/a$. Интенсивности измерены на




монокристаллах методом Г.— М.-счетчика на излучении Cu-$K_\alpha$ и Mo-$K_\alpha$. Структура расшифрована построением синтеза Паттерсона $P(x0z)$ и трехмерных сечений $P(x, n/60, z)$. Координаты атомов уточнены по синтезу Фурье, разностному синтезу Фурье и трехмерным методом наименьших квадратов (до $R = 0{,}19$ с учетом температурного и абсорбционного факторов). Проекция структуры вдоль оси *b* представлена на рис. Заштрихованные и незаштрихованные кружки обозначают атомы, отличающиеся по координате *y* на $\sim 1/2$ *b*. В структуре имеются 2 различные слоя, расположенные параллельно (001). В одном из этих слоев две двойные цепочки $Sb_2S_4$ соединяются S—S-связью $S_2$-группы с расстоянием S—S 2,07 A. В другом слое цепочки $Sb_2S_4$ связываются атомами Hg. Атомы Hg имеют ближайшими соседями 2 атома S на расстояниях 2,3—2,4 A и 4 — на расстояниях $\sim$3,4 A. Эти 6 атомов S образуют искаженный октаэдр вокруг атома Hg. Каждый атом Sb имеет ближайшими соседями 3 атома S на расстояниях 2,5—2,6 A и 4 атома S на бо́льших расстояниях. Расстояния между атомами соседних слоев ⩾3,3 A. Эти слабые связи объясняют наличие совершенной спайности по (001). Н. Ранцев

**31513. Кристаллизация аморфного сульфата никеля. Тихара, Сэки** (Crystallization of amorphous nickel sulfate. Chihara Hideaki, Seki Syûzô), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 673—674 (англ.)

Аморфный $NiSO_4$ получен в результате обезвоживания $NiSO_4 \cdot 5{,}98\ H_2O$ (нагревание в вакууме до 250°). При отжиге в вакууме (4 часа при 100° и 1 час при 110°) по рентгенограммам порошков (съемка в запаянных капиллярах) обнаружена кристаллизация безводн. $NiSO_4$. В противоположность литературным данным (ромбич. ячейка, *a* $4{,}6_2$, *b* $6{,}5_1$, *c* $8{,}4_9$ A (Hammel F., Acad. Sci., 1936, **202**, 57)) считается наиболее вероятной тетрагон. ячейка, *a* $9{,}5_4$, *c* $3{,}2_5$ A. Предполагается изоморфизм $NiSO_4$ с $MgSO_4$ или с $ZnSO_4$. Л. Воронцова

**31514. Пентагидрат дибората бария $BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$. Озол Я. К., Иевиньш А. Ф., Вимба С. Г.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 10, 2423—2425

Кристаллы $BaB_2O_4 \cdot 5H_2O$ получены в результате р-ции $BaCl_2 + Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 4H_2O = BaB_2O_4 \cdot 5H_2O + Na_2B_2O_4 + 2NaCl$. В зависимости от условий образуются кристаллы двух видов с неодинаковым развитием соответствующих граней. Данные гониометрии: кристаллы принадлежат к призматич. классу монокл. сингонии; простые формы для одного вида {001}, {010}, {100}, {011} и {110}, у другого вида отсутствует {010}; $a : b : c = 0{,}701 : 1 : 1{,}736$; β = 102°15′. Параметры решетки (по рентгенограммам вращения): *a* 5,93, *b* 8,49, *c* 14,93 A, $Z = 4$, ϱ (рент.) 2,83, ф. гр. $P\ 2_1/c$. Л. Болтунова

**31515. Параметры решеток сплавов Cu-Zn-Ga при холодной обработке. Кастеллиц, Барретт, Массальский** (Lattice parameters of cold-worked Cu-Zn-Ga alloys. Castelliz L., Barrett C. S., Massalski T. B.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 11, 716—717 (англ.)

Для закаленных сплавов Cu-Zn-Ga с объемноцентр. структурой и составом, соответствующим отношению $e/a = 1{,}476$, получены рентгенографически значения параметров решетки. После холодной обработки отмечено превращение в фазу с плотнейшей гексагон. упаковкой, по структуре соответствующей сплавам Cu-Ga. Эта фаза постепенно превращается в фазу с дефектной структурой, характерную для бинарных сплавов Cu-Zn. О. Гайсинская

**31516. Кристаллографические свойства $(NH_4)_2HPO_4$. Смит, Лер, Браун** (Crystallographic properties of diammonium phosphate, $(NH_4)_2HPO_4$. Smith J. P., Lehr J. R., Brown W. E.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 11, 709 (англ.)

Кристаллы $(NH_4)_2HPO_4$ монокл. сингонии, простые формы {001}, {110} и {$\bar{1}$01}. Методом вращения и Вейсенберга (Cu-$K_\alpha$) определены параметры решетки: $a$ 8,03, $b$ 6,68, $c$ 11,02 A, β 113°38′, ρ 1,61, $Z=4$. Показатели преломления: $n_p = 1{,}508$, $n_m = 1{,}518$, $n_g = 1{,}530$. О. Гайсинская

31517. **Кристаллографические, упругие и пьезоэлектрические свойства пентаборатов аммония и калия.** **Кук, Яффе** (The crystallographic, elastic, and piezoelectric properties of ammonium pentaborate and potassium pentaborate. Cook W. R., Jr, Jaffe Hans), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 11, 705—707 (англ.)

Оптически и рентгенографически изучены изоморфные кристаллы $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ (I) и $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$ (II). И для I, и для II наиболее развитые грани: {111}, {100} и {0 ; наблюдается спайность по (010) и (100), кристаллы обычно двойникуются по (01$\bar{1}$), иногда по (00$\bar{1}$). Твердость кристаллов **I** и **II** 2,5. **I** и **II** оптически отрицательны, плоскостью оптич. осей является (010). Показатели преломления: **I** $n_p$ 1,422, $n_m$ 1,436, $n_g$ 1,480; **II** 1,427, 1,431, 1,486. Ориентация оптич. индикатрисы: $n_p \parallel c$, $n_m \parallel b$, $n_g \parallel a$. Параметры ромбич. решетки: $a$ 11,065 A, $b$ 11,171, $c$ 9,054, ρ 1,740; **II** 11,324, 11,029, 9,235, 1,57. Причину расхождения в результатах предыдущих работ по кристаллографич. изучению **I** и **II** (Groth P. Chemische Krystallographie, Leipzig, 1908, 2, 733) авторы видят в близости параметров $a$ и $b$. Приведены значения диэлектрич. и пьезоэлектрич. констант I и II. Наличие пьезоэффекта подтверждает определенную ранее (Zachariasen W. H., Z. Kristallogr., 1937, 98, 266) нецентросимметричную ф. гр. *Aba*. Изучены упругие свойства кристаллов **I** и **II**. Получен также пентаборат K, содержащий дейтерий, и быстро разлагающийся пентаборат Te. Н. Зоркий

31518. **Кристаллическая структура пинноита.** **Пейтон, Мак-Доналд** (The crystal structure of pinnoite. Paton F., MacDonald S. G. G.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 10, 653—656 (англ.)

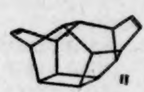
Рентгенографически (методы колебания и рентгенгониометра) исследован кристалл пинноита. Параметры решетки: $a$ 7,62, $c$ 8,19 A, $Z = 4$, ф. гр. $P4_2$. Структура получена при использовании псевдосимметрии и применении сечений и проекций Паттерсона, уточнена последовательными двумерными синтезами Фурье. В структуре имеются группы $(OH)_3B—O—B(OH)_3$, в которых атомы B тетраэдрически окружены атомами O. Одновременно группы OH образуют октаэдр вокруг атома Mg. Из структуры следует, что хим. ф-ла не $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$, как ранее предполагалось, а $MgB_2O(OH)_6$. Особенностью структуры является наличие длинных трубчатых пустот, параллельных оси $c$. Межатомные расстояния (в A): в октаэдре Mg—O 2,04—2,12; O—O 2,76—3,11; в тетраэдре B—O $(O_{(3)})$ 1,42—1,46; B—$O_{(2)}$ $(O_{(4)})$ 1,54—1,56, O—O 2,35—2,53. Валентные углы O—Mg—O 89—97°; O—B—O 103—113°. Расстояния B—$O_{(1)}$ $(O_{(3)})$ соответствуют связям B—O, а B—$O_{(2)}$ $(O_{(4)})$ — связям B—OH. Это наряду с коротким расстоянием $O_{(1)} \ldots O'_{(3)}$ свидетельствует, по мнению автора, о водородной связи между этими атомами. Т. Полынова

31519. **Рентгеноструктурное исследование кристаллов $[Ru(NH_3)_4(NO)(OH)]Cl_2$.** **Бокий Г. Б., Парпиев Н. А.**, Кристаллография, 1957, 2, № 5, 691—693

Гониометрически установлено, что кристаллы $[Ru(NH_3)_4(NO)(OH)]Cl_2$ принадлежат к диэдрич. осевому виду симметрии монокл. сингонии, $a:b:c = 1{,}535:1:0{,}722$, β 101°15′. Показатели преломления: $n_g$ 1,830, $n_m$ 1,708, $n_p$ 1,661. Рентгенографически определены параметры решетки (метод колебания и КФОР): $a$ 11,48, $b$ 7,44, $c$ 10,75 A, ρ (эксп.) 2,112, $Z=4$, ф. гр. *C*2. Координаты тяжелых атомов получены из проекций $P(u0w)$, $P(00w)$, $P(uv0)$. Положения легких атомов и точные координаты Ru и Cl определены по проекциям $\rho(x0y)$ и $\rho(0yz)$, $R$ 0,224 для $(h0l)$ и $R$ 0,207 для $(0kl)$. Атом Ru занимает в комплексном ионе центр октаэдра, вершины которого заняты четырьмя группами $NH_3$, расположенными по квадрату, и группами (OH) и (NO) в *транс*-положении (угол Ru—N—O ≈ 150°). Ионы $Cl^-$ имеют к. ч. = 12: 8 групп $NH_3$ и 4 (NO и OH). Межатомные расстояния (в A): Ru—$NH_3$ 2,23; Ru—NO 2,07, Ru—OH 1,98; $NH_3$—$NH_3$ 3,15, $NH_3$—NO 3,06, $NH_3$—OH 3,07, N—O (в NO) 1,14. Л. Воронцова

31520. **Димер циклооктатетраена с температурой плавления 38,5°. Кристаллическая и молекулярная структура комплексного соединения с нитратом серебра.** **Найберг, Хилтон** (Cyclooctatetraene dimer, M. Pt. 38.5°: crystal molecular structure of the silver mitrate adduct. Nyburg S. C., Hilton J.), Chemistry and Industry, 1957, № 31, 1072—1073 (англ.)

Рентгенографически определена структура комплекса $C_{16}H_{16} \cdot 2AgNO_3$ (I) с целью установления строения молекулы димера циклооктатетраена. Кристаллы I обладают монокл. симметрией. Параметры решетки:



$a$ 10,9, $b$ 7,4, $c$ 18,1 A, β 114°, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/c$. Методом построения трехмерных синтезов Фурье показано, что ранее предполагавшиеся структурные ф-лы (Reppe W., Liebigs Ann., 1948, 560, 1) неверны и что молекула имеет строение, указанное на рис. Е. Шугам

31521. **Анизотропные температурные колебания в кристаллах. I. Непосредственные измерения дебаевского фактора для мочевины.** **Гилберт, Лонсдейл** (Anisotropic temperature vibrations in crystals. I. Direct measurements of debye factors for urea. Gilbert R. E., Lonsdale K.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 9, 697—709 (англ.)

Проведено измерение дебаевского фактора $B$ по рентгенограммам вращения мочевины. Значения $B$ рассчитаны по 12 рефлексам, полученным при 90, 293 и 370° К. Эксперим. величины $B_{hkl}$ ложатся в зависимости от угла φ между направлениями [$hkl$] и [001] на кривую типа $B_T - B^0 = A + B\cos^2\varphi$, где $B_T$ — дебаевский фактор при комнатной т-ре и $B_0$ — поправка, учитывающая энергию атомов при 0° К. Ход кривой $B$(Cl), рассчитанной (Vaughan P., Donohue J., Acta crystallogr., 1952, 5, 530) и эксперим., аналогичен. Не величины $B_T$, рассчитанные и экспериментально определенные, не обязательно совпадают. Авторы объясняют это явление тем, что координаты атомов, находящихся «в покое», при комнатной т-ре и 0° К, различны. При этом они указывают, что неточности в определении координат атомов могут привести к аналогичному эффекту. Установлено изменение длины связи C—N на 1,2% и C = O на 0,3—0,4% при изменении т-ры на 200°. А. Кацнельсон

31522. **Рентгенографическое исследование кристаллической структуры 2-хлор-2,3,3-триметилбутана.** **Кондэ, Такэути, Ода, Ямада, Тагути** (An X-ray study on the crystal structure of 2-chloro-2,3,3-trimethylbutane. Koide Tsutomu, Takeuchi Satoshi, Oda Tsutomu, Yamada Yasusada,

Taguchi Inao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 680—681 (англ.)

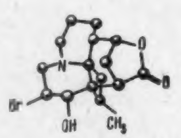
Проведено исследование структуры $Cl(CH_3)_2C—C(CH_3)_3$. Кристаллы кубические с параметрами решетки: $a$ 7,62 A, ρ(изм.) 0,999, $Z = 2$, вероятные ф. гр. $I\bar{4}3m$, $I43$ и $Im3m$. Высокая симметрия кристаллов обусловлена либо статистич. неупорядоченностью (ось молекулы C—C ориентирована в соответствии с симметрией федоровской группы), либо свободным вращением молекул вокруг осей C—C. Структура статистически изоморфна со структурой высокотемпературной модификации $C_2(CH_3)_6$ (West C. D., Z. Kristallogr., 1934, 88, 195). Л. Школьникова

31523. **Рентгеноструктурное исследование хлоргидрата окиси триметиламина. Рера** (Étude radiocristallographie du chlorhydrate de triméthylaminoxyde. Rérat Claude), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 6, 704—705 (франц.)

Проведено рентгенографич. (метод Вейссенберга, λCu) исследование структуры $(CH_3)_3NO \cdot HCl$. Кристаллы получены из р-ра в гликоле в форме ромбич. пластинок. Параметры решетки: $a$ 14,27, $b$ 5,40, $c$ 7,61 A, ρ(изм.) 1,2, $Z = 4$, ф. гр. *Pnam*. Структура определена методом изоморфного замещения с использованием бромгидрата окиси триметиламина и расчетом проекций Паттерсона и электронной плотности. Молекула $(CH_3)_3NO$ имеет форму тетраэдра. 4 атома молекулы (Cl, O, N и C) лежат в плоскости симметрии $z = 1/4$, 2 остальных атома C расположены симметрично относительно этой плоскости. Л. Школьникова

31524. **Кристаллическая и молекулярная структура бромгидрина аннотинина. Пшибыльская, Марион** (The crystal and molecular structure of annotinine bromohydrin. Przybylska Maria, Marion Léo), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 9, 1075—1077 (англ.)

Бромгидрин аннотинина $C_{16}H_{22}O_3NBr$ кристаллизуется в ромбич. системе. Параметры решетки: $a$ 11,89, $b$ 13,40, $c$ 9,68 A, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Координаты атома брома найдены по двумерным синтезам Паттерсона. Определение структуры проведено с помощью трехмерных синтезов Паттерсона с применением ме-



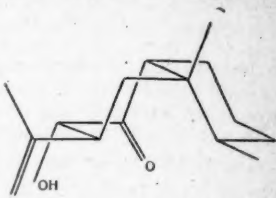

тода наложения векторов. Форма молекулы представлена на рис. Атом Br занимает *транс*-положение относительно OH-группы. Расстояние между атомом C группы $CH_3$ и атомом O группы CO равно сумме ван-дер-ваальсовых радиусов. Некоторые углы между связями значительно отличаются от 109,5°, что уменьшает стабильность молекулы. Е. Шугам

31525. **Предварительное рентгенографическое и оптическое изучение норгармана, $C_{11}H_8N_2$. Рай** (Preliminary single-crystal X-ray and optical study of nor-harman, $C_{11}H_8N_2$. Ray Lilabati), Acta crystallogr., 1957, 10, № 11, 707 (англ.)

Кристаллы $C_{11}H_8N_2$ выделяли из смеси спирта с ацетоном в виде тонких пластинок и стерженьков (т. пл. 198—199°), простые формы {011}, {110} и {110}. Методом вращения и Вейссенберга ($\lambda Cu$-$K_\alpha$) найдено: $a$ 5,9, $b$ 9,8, $c$ 14,6A, ρ(эксп.) 1,32, ρ(рент.) 1,319, $Z = 4$, ф. гр. $P\ 2_12_12_1$; показатели преломления: $n_p = 1{,}758$, $n_m = 1{,}759$, $n_g = 1{,}806$. О. Гайсинская

31526. **Кристаллическая структура оксидигидроэремофилона. Грант** (The crystal structure of hydroxydihydroeremophilone. Grant D. F.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 8, 498—504 (англ.)

Рентгенографически исследован оксидигидроэремофилон $C_{15}H_{24}O_2$, представляющий интерес для биохимии. Параметры решетки: $a$ 7,526, $b$ 10,086, $c$ 19,699 A, ρ (изм.) 1,049, $Z = 4$, ф. гр. $P\ 2_12_12_1$. Знаки структурных амплитуд для проекций Фурье (100) и (010) определены по методу, предложенному ранее (РЖХим, 1958, 20432). Для определения структуры применен также метод преобразования Фурье (РЖХим, 1956, 49959). После нескольких уточнений получены координаты




всех атомов, кроме атомов H. Длины связей и валентные углы значительно отклоняются от обычных (для C — C 1,43—1,72 A, ∠ C — C — C 104°—128°). Аномальных межмолекулярных расстояний не наблюдается. Найденное хим. строение соединения не подчиняется «изопреновому правилу» (РЖХим, 1954, 35914). В основе пространственного строения молекулы лежит *цис*-декалиновое кольцо с заместителями в экваториальных положениях. В. Пахомов

31527. **Результаты электронографического исследования структуры продуктов реакции и их отношений с носителем. Уилман** (Résultats de la diffraction électronique sur la structure des produits de réaction et leur relation avec le substrat. Wilman H.), J. chim. phys. et phys-chim. biol., 1956, **53**, № 7-8, 607—619. Discuss., 619, 632 (франц.)

Обзор работ, выполненных под руководством автора, в которых методом дифракции электронов изучались образование и рост тонких слоев окислов и сульфидов на поверхности металлов. Библ. 43 назв. Л. Л.

31528. **Простой метод определения констант кристаллических решеток по электронограммам от поверхности объекта. Шишаков Н. А.,** Кристаллография, 1957, 2, № 5, 690—691

На основании промера электронограммы (съемка на отражение, в качестве стандарта использовалось NaCl), полученной для NiO, автор утверждает, что точность при съемке на отражение не ниже, чем при съемке на прохождение. П. Зоркий

31529. **Многократное рассеяние при интерференции электронов в кристаллах дисульфида молибдена. Штабенов** (Mehrfachbeugung bei Elektroneninterferenzen in Molybdändisulfidkristallen. Stabenow Joachim), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 12, 360 (нем.)

Пластинчатый монокристалл $MoS_2$ с обеих сторон ограничен слоями из атомов S. При соприкосновении двух кристалликов минимумы потенциальной энергии сил сцепления могут быть обусловлены тем, что многие атомы S одной решетки попадают в атомные углубления поверхностной сетки другой. Абс. минимум соответствует одинаковой ориентации обоих слоев. Взаимное вращение слоев на угол $\varphi \neq 0, \pm\pi/3$ соответствует метастабильной ориентации, при которой только определенная часть атомов попадает в углубления. Эти атомы распределены равномерно по поверхности касания и образуют гексагон. сетку, повернутую относительно кристаллич. решетки на угол $\pi/6 \pm \varphi/2$. Дифракционная картина этой пары кристаллов содержит много дополнительных рефлексов. В одних случаях рефлексы равномерно покрывают

всю поверхность фотопластинки, в других — расположены группами. Явление объясняется вторичным и многократным рассеянием дифрагированного луча. Положение рефлексов дается линейной комбинацией векторов обратной решетки обоих кристаллов. Если ограничиться только положениями рефлексов, можно представить себе «сверхрешетку», в которой правильными будут те ряды, которые оканчиваются атомами, сидящими в углублениях повернутого кристалла. Можно построить модель, дающую представление о разнообразии ориентаций и дифракционных картин. При отношении базисных векторов основной решетки к сверхрешетки 1 : 11,36 из 17 возможных ориентаций наблюдалось 12. Л. Татаринова

31530. **Эпитаксическое нарастание на гранях куба и октаэдра пирита ($FeS_2$). Часть II. Рост на грани октаэдра пирита.** Г х а р п у р и (Epitaxial crystal growth on iron pyrites ($FeS_2$) cube and octahedral faces: Part II. Growth on octahedral face of pyrites. G h a r p u r e y M. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B — C) 15, № 6, B272 — B276 (англ.)

Проведено электронографич. исследование ориентировки тонких пленок NaCl, KCl, PbS и $As_2O_3$, полученных путем конденсации в вакууме на грани октаэдра пирита (I). Кристаллы NaCl и KCl отлагаются гранями {001} и {111} параллельно грани {111} I. Для октаэдрич. сростков характерно преобладание ориентировки [110] ∥ [112] над парал. и антипарал. ориентировками, что связано с ориентирующим влиянием цепочек серы в структуре I. Для PbS характерно отложение гранями (111) с [110] ∥ [112], причем здесь преобладал один из двух возможных случаев. Парал. и антипарал. рост в этом случае отсутствовал. Кристаллы $As_2O_3$ росли в парал. и антипарал. положениях, а также в положении совмещения [110] $As_2O_3$ с [112] I. Отмечается преобладание антипарал. ориентировки. Делается вывод, что поверхностная структура грани подложки оказывает большее влияние на ориентировку осадка, чем совпадение в размерах параметров решетки. По мнению автора, первич. ядро, которое определяет эпитаксич. ориентацию осадка на подложке, чрезвычайно мало и состоит из небольшого числа отложившихся молекул или атомов, которые определяют ориентировку осадка. Часть I см. РЖХим, 1957, 50607. В. Ф.-К.

31531. **Микроструктура анодных слоев на олове.** С а н г х и (Micro-structure of anodic layers on tin. S a n g h i I n d r a), Current Sci., 1957, **26**, № 6, 175—176 (англ.)

Получены электронномикроскопич. снимки с пяти образцов чистого Sn, анодированных в 0,1 н. NaOH при плотностях тока 1,5—5 *ма/см²* в течение ¼—5 мин. Окисные пленки укреплялись слоем коллодия, отделялись от металла растворением последнего в Hg и наносились на формваровую пленку. Анодный слой, образованный на необработанном металле, не обладает собственной структурой. Предварительная механич. обработка вызывает появление двухслойной окисной пленки. Анодный слой, полученный на образце, подвергнутом рекристаллизации и травлению, обнаруживает сплетение тончайших нитей. Образец, предварительно протравленный в соляной к-те, дает пористый анодный слой. И. Третьяков

31532. **Дискуссия по статье: Азиз, Скотт «Зависимость структуры испаренных пленок серебра от скорости движения конденсирующихся атомов при ударе о подложку».** Х о л л а н д (The effect of incident atomic velocity on the structure of evaporated silver films. H o l l a n d L.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 5, 697 (англ.)
К РЖХим, 1957, 60005. А. Ш.

31533. **Современное состояние проблем, связанных с исследованием электрических и магнитных свойств тонких металлических слоев в связи с их структурой.** (L'état actuel des connaissances sur les propriétés électriques et magnétiques des couches métalliques minces en liaison avec leur structure. Alger. 25—30 avr. 1955. Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 61, Paris, 1956, 137 p.) (франц.)

Сообщение о международном совещании, состоявшемся в Алжире 25—30 апреля 1955 года. А. Х.

31534. **Экспериментирование в ионном проекторе с отдельными атомами, входящими в состав кристаллов.** М ю л л е р (Experimentieren mit atomaren Kristallbausteinen im Feldionenmikroskop. M ü l l e r E r w i n W.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 43—47 (нем.)

Охлаждение металлич. острия ионного проектора жидким водородом и замена газообр. $H_2$ в проекторе на He или Ne при давл. $1 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. позволяют довести разрешение прибора до 2,7 A; при этом можно наблюдать за осаждением отдельных испаренных посторонних атомов металла на поверхности острия и за срывом их с острия при воздействии поля или ионного удара. При охлаждении острия жидким He разрешение ухудшается. Автору удалось получить вполне устойчивые изображения с W- и Re-острия. Менее тугоплавкие металлы (Mo, Ta) дают менее устойчивую картину из-за вырывания поверхностных атомов электрич. полем. Предложено объяснение влияния т-ры острия и рода газа, присутствующего в приборе, на разрешающую способность. Увеличение массы ионов улучшает разрешение за счёт уменьшения дебройлевской длины волны. И. Третьяков

31535. **Коническая спиральная структура и слоистая спайность графита.** Ц у д з у к у (Conical spiral structure and laminar cleavage of graphite. T s u z u k u T a k u r o), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 7, 778—788 (англ.)

На электронномикроскопич. снимках сажи, прокаленной до 2500°, наряду с гексагон. кристаллами наблюдаются также кристаллы округлой формы, имеющие слоистое строение. Некоторые из округлых кристаллов сложены пополам, причем линия перегиба состоит из двух отрезков прямой, образующих между собой угол $< 180°$. Электронограммы этих кристаллов состоят из точечных колец, а также из эллипсов и диффузных полос. На основе этих данных сделан вывод, что округлые кристаллы на самом деле представляют собою полигональные слоистые конусы. Предложена схема образования подобных кристаллов, основанная на спиральном механизме роста с участием винтовых дислокаций. И. Третьяков

31536. **Наблюдение $p - n$-переходов в полупроводниках с помощью электронного микроскопа с электронным зеркалом.** Б а р ц, В е й с с е н б е р г (Abbildung von $p - n$-Übergängen in Halbleitern mit dem Auflichtelektronenmikroskop. B a r t z G., W e i s s e n b e r g G.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 7, 229 (нем.)

Показано, что с помощью электронного микроскопа, в котором изображение поверхности объекта получается либо путем отражения электронов, либо путем вырывания вторичных электронов (РЖХим, 1957, 48393), на поверхности полированных монокристаллов Si визуально можно обнаружить область $p - n$-перехода. А. Ш.

31537. **О структуре металлического урана.** Ф р и д е л ь (Sur la structure de l'uranium métallique. F r i e d e l J.), Phys. and Chem. Solids, 1956, **1**, № 3, 175—187 (франц.; рез. англ.)

Для металлич. U в его α-, β- и γ-фазах приведены данные по парамагнитной восприимчивости, уд. тепло-

емкости, термо-э. д. с., электросопротивлению, рентгеновским спектрам и линейному расширению, характерные для переходных металлов. Сделана попытка построения схемы энергетич. полос и выяснения характера сил связи. По мнению автора, наиболее вероятно существование в U двух узких энергетич. полос и одной широкой, являющейся полосой проводимости с нормальной электронной массой. Возбуждением электронов в последнюю автор объясняет наблюдаемые аномалии электросопротивления при высоких т-рах. Ю. Ирхин

31538. **К теории ориентационного упорядочения молекулярных кристаллов. Клячкин В. И.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 3, 359—367

Получены общие ур-ния для частичных функций распределения системы молекул, обладающих вращательными степенями свободы. Исследован переход из ориентационно-упорядоченного состояния в ориентационно-неупорядоченное внутри кристаллич. фазы. Указано, что приближения, используемые Кирквудом в теории ориентационного плавления (Kirkwood I., J. Chem. Phys., 1940, 8, 205) и Такаги в теории разупорядочения сегнетоактивной фазы (Takagi Y., Phys. Rev., 1952, 85, 315), сводятся к пренебрежению корреляцией в ориентациях молекул. Ш. Коган

31539. **Энергия решетки и другие свойства кристаллов халькогенидов щелочноземельных металлов. Хаггинс, Сакамото** (Lattice energies and other properties of crystals of alkaline earth chalcogenides. Huggins Maurice L., Sakamoto Yosio), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 3, 241—251 (англ.)

Методом, примененным ранее к галогенидам щел. металлов (Huggins M. L., Mayer J. E., J. Chem. Phys., 1933, 1, 643; Huggins M. L., J. Chem. Phys., 1937, **5**, 143), рассчитаны энергии решетки 20 бинарных соединений, содержащих $Be^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $O^{2-}$, $S^{2-}$, $Se^{2-}$, $Te^{2-}$. Ввиду отсутствия надежных данных о сжимаемостях расчеты произведены для двух значений константы $a$ в показателе отталкивательного члена в выражении для энергии: $a = 3{,}00 \cdot 10^8$ и $a = 2{,}50 \cdot 10^8$ *см*$^{-1}$; полученные значения энергии решетки при этом отличаются на $\sim$20 *ккал*. При выборе «радиусов постоянной энергии», постоянных для каждого иона во всех его соединениях, получено удовлетворительное согласие с эксперим. данными. Только для радиуса иона $Be^{2+}$ необходимо пользоваться различными значениями для различных соединений и для MgTe требуется несколько иное значение радиуса $Mg^{2+}$, чем для других соединений Mg. Вычисленные для этих кристаллов межионные расстояния, сжимаемости и частоты ИК-колебаний решетки удовлетворительно согласуются с эксперим. данными. Комбинируя вычисленные значения энергии решеток с термохим. данными, авторы считают наиболее достоверными следующие значения электронного сродства для случая прибавления двух электронов к каждому из электроотрицательных атомов (в *ккал/моль*): O (—162±15), S (—99±15), Se (—117±15), Te (—97±20). В. Урбах

31540. **Природа радиационных повреждений в кристаллических телах. Кроффорд** (Nature of radiation damage in crystalline solids. Crawford J. H., Jr), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, **36**, № 3, 95—98 (англ.)

Обзор работ по исследованию радиационных повреждений неметаллич. твердых тел. Действие излучения и возникающие дефекты показаны на примере $SiO_2$ и KCl. В. Кушаковский

31541. **К вопросу о диффузии сурьмы в серебро. Веллер** (Zur Diffusion zon Antimon in Silber. Weller W.), Ann. Physik, 1957, **20**, № 1-6, 42—44 (нем.)

Электронографически изучено образование промежуточной ε-фазы в системе Ag—Sb, гомогенной в области 11—17% Sb. На подложку из окиси алюминия напылялись последовательно слои Ag и Sb толщиной $\sim$ 20 *мμ*; при нагревании образцов в вакууме до 150—175° на электронограмме наблюдается расширение линий Ag, а система линий Sb остается без заметных изменений. На основании этого автор делает вывод о преобладающей диффузии Sb в Ag. При нагревании образцов в течение 15 мин. при 230° появляются новые рефлексы, хорошо согласующиеся с картиной отражений от гексагон. решетки с наиболее плотной упаковкой. Определены параметры решетки: $a$ 2,95±±0,01 и $c$ 4,78±0,02 А. Эти значения хорошо согласуются с рентгенографич. данными, полученными на сплавах для ε-фазы. А. Тимофеев

31542. **Диффузия растворенных веществ в металлах. Альфред, Марч** (Solute diffusion in metals. Alfred L. C. R., March N. H.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 4, 877—878 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 22757.

31543. **Влияние адсорбированных газов на поверхностную рекристаллизацию цинка. Фриц** (Influence des gaz adsorbés sur la recristallisation superficielle du zinc. Fritz Mireille), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 13, 1769—1771 (франц.)

Полоски холоднокатаного и обезгаженного в вакууме Zn отжигали при 65, 74 и 80° в атмосфере различных газов, и по рентгенограммам определяли время отжига $t$, необходимое для появления первых признаков рекристаллизации. Установлено, что $t$ растет в ряду He, $H_2$, Ne, $N_2$, Ar, $CH_4$, $CO_2$ и $C_2H_5Cl$, т. е. с увеличением т-ры кипения газов и, следовательно, с увеличением кол-ва адсорбированного газа. Тот факт, что благородные газы укладываются на общую кривую, указывает, по мнению автора, на отсутствие хим. адсорбции. А. Хейнман

31544. **Теплопроводность антимонида индия. Стакс** (Thermal conductivity of indium antimonide. Stuckes Audrey D.), Prys. Rev., 1957, **107**, № 2, 427—428 (англ.)

31545. **О теплопроводности InSb. Касун,** Буссайрон кэнкю, 1957, **2**, № 4, 474—481 (японск.)

31546. **Термическое сопротивление, обусловленное изменением изотопного состава. Клеменс** (Thermal resistance due to isotopic mass variation. Klemens P. G.), Proc. Phys. Soc., 1957, **A70**, № 11, 833—836 (англ.)

31547. **Термическое расширение редкоземельных металлов. Барсон, Легволд, Спеддинг** (Thermal expansion of rare earth metals. Barson F., Legvold S., Spedding F. H.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 2, 418—424 (англ.)

31548. **Показатели преломления Si, Ge и модифицированного Se-стекла в ИК-области спектра. Сольберг, Вилья** (Infrared refractive indexes of silicon germanium and modified selenium glass. Salzberg Calvin D., Villa John J.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 3, 244—246 (англ.)

Автоколлимационным методом (РЖХим, 1957, 54806) измерены показатели преломления монокристаллов Ge в области 2,0581—16 μ, Si в области 1,357—11,04 μ и Se-стекла с примесью As в области 1,014—14 μ при 27°. А. Хейнман

31549. **Радиоактивные фосфоры. Коблиц** (O radioaktivních fosforech. Koblic O.), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 7, 364—365 (чешск.)

Краткий обзор. И. Елинек

31550. **Химия люминофоров. Кодэра,** Кагаку когё сирё, Chem. Engr's Digest, 1957, **25**, № 2, 42—52 (японск.)

Обзор. Библ. 61 назв. В. Ш.

31551. **О диффузионной теории фосфоресценции.** Антонов-Романовский В. В., Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 6, 592—601

Показано, что скорость затухания фосфоресценции определяется главным образом притяжением электронов ионизованными центрами свечения, а не их диффузионными перемещениями. Дано обоснование диффузионного ур-ния затухания, выведенного ранее. Проведена оценка эффективного сечения рекомбинации тепловых электронов с ионизованными центрами.

Резюме автора

31552. **Исследование температурного высвечивания кристаллического кварца, возбужденного рентгеновскими лучами.** Ченцова Л. Г., Гречушников Б. Н., Батрак Е. Н., Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 6, 619—623

Найдено, что кривые температурного высвечивания рентгенизированных кристаллов кварца из разных месторождений различаются по кол-ву, положению и относительной величине максимумов. Введение в структурные каналы кварца щел. ионов методом электродиффузии вызывает изменение кривых температурного высвечивания. Полученные данные подтверждают предположение о роли ионов примеси в образовании центров захвата в кварце.

Резюме авторов

31553. К вопросу о **влиянии реабсорбции на длительность флуоресценции молекулярных кристаллов.** Агранович В. М., Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 1, 84—87

31554. **Использование в дозиметрии изменений фотолюминесценции твердых органических тел.** Шулман, Эцел, Аллард (Application of luminescence changes in organic solids to dosimetry. Schulman James H., Etzel Howard W., Allard James K.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 7, 792—795 (англ.)

Предложено использовать для измерений дозы γ-лучей и электронов изменение фотолюминесценции твердых органич. в-в (антрацен, нафталин), вызванное УФ-лучами.

К. Аглинцев

31555. **Поглощение света и люминесценция в молекулярных кристаллах при сильной связи внутримолекулярных возбуждений с фононами.** Рашба Э. И., Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 6, 568—578

Проведено исследование зонной структуры энергетич. спектра возбужденных состояний мол. кристаллов при сильном взаимодействии внутримолекулярных возбуждений с фононами; оценены эффективные массы деформирующих и локализованных возбуждений. Рассмотрены поглощение света и люминесценция при сильной экситон-фононной связи. Интегральное поглощение в каждой из компонент спектра определяется ориентацией диполя внутримолекулярного перехода и не зависит от силы экситон-фононной связи и характера возникающих возбужденных состояний. Напротив, поляризация интегральной люминесценции зависит от характера возбужденных состояний в кристалле; в частности, поляризация люминесценции деформирующих возбуждений может отличаться от следующей из модели ориентированного газа. Рассмотрена форма края поглощения, обязанного образованию деформирующих возбуждений, и форма кривой их люминесценции.

Резюме автора

31556. **Фотоэлектрическая эмиссия монокристалла KJ.** Филипп, Тафт (Photoelectric emission from single crystal KJ. Philipp H. R., Taft E. A.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 4, 671—673 (англ.)

31557. **Некоторые фотоэлектрические свойства CdSe- и CdTe-монокристаллов.** Свечников С. В., Александров В. Т., Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 5, 919—920

Монокристаллы CdSe и CdTe получены путем взаимодействия паров Se и Te с Cd при высокой т-ре в нейтр. среде и последующей кристаллизации из газовой фазы. В ряду CdS, CdSe и CdTe максимумы спектральных кривых фотоэлектрич. чувствительности расширяются и смещаются в сторону длинных волн. Для CdSe $\lambda_{макс} \approx 0{,}76$ μ, для CdTe $\sim 1$ μ. Соответствующие энергии термич. ионизации равны 0,53 и 0,47 *эв*. Исследованы люксамперные и вольтамперные характеристики кристаллов и кривые возбуждения и затухания фототока.

А. Хейнман

31558. **Технология монокристаллических полупроводников.** Бриссо (La technologie des semi-conducteurs monocristallins. Brissot J.-J.), Acta electron., 1956, **1**, № 4, 187—200 (франц.)

Обзор методов очистки Ge и Si и получения монокристаллов Ge и Si с заданным типом проводимости. Библ. 9 назв.

А. Ш.

31559. **Распознавание и классификация полупроводниковых соединений с тетраэдрическими $sp^3$-связями.** Мозер, Пирсон (Recognition and classification of semiconducting compounds with tetrahedral $sp^3$ bonds. Mooser E., Pearson W. B.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 4, 893—899 (англ.)

Рассмотрены полупроводниковые соединения с тетраэдрич. $sp^3$-связями, которые могут быть получены из соединений со структурой цинковой обманки и вюрцита путем замены некоторых атомов этих структур атомами с другой валентностью. В основу классификации положена валентность атомов, входящих в хим. соединение; рассматриваются как бинарные соединения типов I—VII, II—VI, III—V, IV—IV, так и многочисленные тройные соединения со сходными решетками. Все рассмотренные в-ва сведены в таблицы с указанием соответствующей им кристаллич. структуры. Отмечается, что проведенный анализ указывает на полупроводниковые свойства многих в-в, электрич. свойства которых еще не изучены.

Э. Рашба

31560. **Синтез сурьмянистого алюминия (AlSb) и некоторые его свойства.** Николаенко Г. Н. В сб.: Вопр. металлургии и физ. полупроводников. М., АН СССР, 1957, 80—90

В первом приближении определена технология получения AlSb. Изучены его полупроводниковые свойства и его поведение в различных жидких средах. Показано, что устойчивость AlSb зависит от его чистоты.

Из резюме автора

31561. **Теория сегнетовой соли.** Девоншир (Theory of Rochelle salt. Devonshire A. F.), Philos. Mag., 1957, **2**, № 20, 1027—1039 (англ.)

В связи с измерениями диэлектрич. проницаемости сегнетовой соли при высоких давлениях (Bancroft D., Phys. Rev., 1938, **53**, 587) произведен критич. анализ теории электрич. свойств сегнетовой соли Мэзона (Mason W. P., Piezoelectric Crystals. New York, 1950). Указано, что хотя эта теория в несколько модифицированном виде удовлетворительно объясняет эксперим. результаты, она еще нуждается в дальнейшей доработке.

А. Хейнман

31562. **Сегнетоэлектрические материалы.** Нильсен (Ferroelektriske stoffer. Nielsen Asger), Fys. tidsskr., 1957, **55**, № 1, 2—14 (датск.)

31563. **Изучение диэлектрических и термических свойств триглицинсульфата и триглицинфторобериллата.** Хосино, Мицуи, Йона, Пепинский (Dielectric and thermal study of tri-glycine sulfate and tri-glycine fluoberyllate. Hoshino S., Mitsui T., Jona F., Pepinsky R.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 5, 1255—1258 (англ.)

Триглицинсульфат $(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ и триглицинфлюобериллат $(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2BeF_4$ являются сегнетоэлектриками с т-рами Кюри соответственно

48 и 70° и с монокл. кристаллич. решетками. Диэлектрич. проницаемость вдоль оси *b* проходит через острый максимум в точке Кюри, а вдоль осей *a* и *c* практически не зависит от т-ры. Вблизи т-ры Кюри квадрат спонтанной поляризации линейно зависит от т-ры. Выше т-ры Кюри для обеих солей удовлетворяется закон Кюри — Вейсса. Уд. теплоемкость вблизи точки Кюри имеет аномалию, которая не относится к обычному $\lambda$-типу. Изменения энтропии при переходе равны $\Delta S = 0{,}48$ для триглицинсульфата и $\Delta S = 1{,}17$ энтр. ед. для триглицинфлюобериллата.

В. Исупов

31564. **Диэлектрическая проницаемость ниобатов и танталатов двухвалентных металлов. Исупов В. А.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 3, 402—410

Исследованы диэлектрич. свойства мета- и пирониобатов и мета- и пиротанталатов Ca, Sr, Ba, Cd и Pb и систем $Sr_2Ta_2O_7$—$Sr_2Nb_2O_7$, $Sr_2Ta_2O_7$—$Ba_2Ta_2O_7$ и $Sr_2Ta_2O_7$—$Ca_2Ta_2O_7$.

А. Хейнман

31565. **Термоэлектродвижущая сила неполярных полупроводников. Аппель** (Die Thermokraft von nichtpolaren Halbleitern. Appel J.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 5, 410—424 (нем.)

31566. **Термо-э. д. с. и удельное сопротивление германия в твердой и жидкой фазе при температурах, близких к точке плавления. Доменикали** (Thermoelectric power and resistivity of solid and liquid germanium in the vicinity of its melting point. Domenicali C. A.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 7, 749—753 (англ.)

Показано, что абс. значение термо-э. д. с. ($Q$) чистого Ge (уд. сопротивление которого при комнатной т-ре 50—70 *ом см*) в интервале 400—937° изменяется приблизительно по закону: $Q = +140 - 280\ (1000/T)$ *μв/град*.

М. Аверьянов

31567. **Изменение знака эффекта Холла в родии. Колс, Тейлор** (Sign reversal of the Hall effect in rhodium. Coles B. R., Taylor J. C.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 1, № 4, 270—274 (англ.)

Измерения эффекта Холла в Rh выполнены в температурном интервале 4,2—300° K в магнитных полях от слабых до 22 000 *гс*. При 20,4° K и 4,2° K холловское напряжение проходит через максимум вблизи 8000 *гс*, падает при дальнейшем возрастании поля, а вблизи 18 000 *гс* изменяет знак. Значение коэф. Холла в слабых полях слабо зависит от т-ры и имеет пологий минимум вблизи 60° K.

Э. Рашба

31568. **Магнитная восприимчивость трехвалентного титана в смешанных окислах лантана и титана. Мёллер** (Magnetic susceptibility of titanium (III) in lanthanum titanium oxides. Moeller Carl W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 983—984 (англ.)

Определена магнитная восприимчивость при 20° фазы $La_{2/3+y} \cdot TiO_3$ (I), кристаллизующейся в структуре перовскита. Приняв, что I содержит Ti (3+) и Ti (4+), что ее состав может быть выражен ф-лой $La_{2/3+y}$-$Ti(3+)_{3y}\,Ti\,(4+)_{1-3y}O_3$ и что парамагнетизм I связан с наличием Ti (3+), автор вычислил эффективные магнитные моменты $\mu$ для Ti (3+). При $2/3 + y$, равных 0,92; 0,76 и 0,70, $\mu$ равны соответственно 0,83; 1,22 и 1,65. Рост $\mu$ с увеличением разбавления Ti (3+) указывает на наличие обменных эффектов.

И. Рысс

31569. **Магнитная восприимчивость бромида и йодида железа по главным кристаллографическим направлениям. Бизетт, Терье, Цзай** (Susceptibilités magnétiques principales du bromure et de l'iodure ferreux. Bizette Henri, Terrier Claude, Tsai Belling), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 5, 507—509 (франц.)

Магнитные измерения показывают, что $FeBr_2$ и $FeJ_2$ становятся антиферромагнитными при т-рах ниже $T_\lambda$, равных 11 и 10° K соответственно для $FeBr_2$ и $FeJ_2$. Восприимчивость $\chi_\parallel$ в поле, параллельном оси, не зависит от поля; будучи равной нулю при $T = 0°$ K, она имеет очень острый максимум при $T_\lambda$. Восприимчивость $\chi_\perp$ в поле, перпендикулярном оси, также не зависит от поля и при т-рах ниже $T_\lambda$ почти не зависит от т-ры. В каждой подрешетке ион $Fe^{2+}$ окружен шестью ионами $Fe^{2+}$, моменты которых ниже $T_\lambda$ ориентируются вдоль главной оси кристалла антипараллельно моменту окруженного иона. Косвенное взаимодействие соседних ионов осуществляется через посредство двух анионов. Антиферромагнитная структура $FeBr_2$ и $FeJ_2$, определенная авторами, идентична со структурой $FeBr_2$, найденной нейтронографич. методом.

А. Пахомов

31570. **Магнитные свойства фторида кобальта в антиферромагнитном состоянии. Астров Д. Н., Боровик-Романов А. С., Орлова М. П.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 33, № 3, 812—815

Исследованы магнитные свойства $CoF_2$. Измерения восприимчивости производились методом Фарадея с точностью до $\pm 5\%$. Погрешность измерения т-ры составляла не более $\pm 0{,}5°$ при водородных и $\pm 0{,}1°$ при более высоких т-рах. Построены кривые температурной зависимости обратной молярной восприимчивости $1/\chi_M$, молярной восприимчивости $\chi_M$ и главных магнитных восприимчивостей $\chi_\parallel$ и $\chi_\perp$. Найдено, что т-ра перехода из парамагнитного в антиферромагнитное состояние равна 38° K. Выше 55°K восприимчивость подчиняется закону Кюри — Вейсса $\chi_M = C_M/(T - \Theta)$ со значениями $\Theta = -50°$ и $C_M = 0{,}875$ (на моль). В интервале применявшихся полей (900—4000 *э*) восприимчивость не зависит от поля. Показано, что для $CoF_2$ температурная зависимость $\chi_\parallel$ и $\chi_\perp$ ниже точки перехода имеет в общих чертах тот же характер, что и в других антиферромагнетиках. Особенность $CoF_2$ — это сильная анизотропия иона $Co^{2+}$ в парамагнитном состоянии, приводящая к тому, что в точке перехода $\chi_\perp$ намного больше $\chi_\parallel$.

С. Пахомов

31571. **К теории ферромагнетизма. I. Модель коллективизированных электронов. II. Гейзенберговская модель. Мейер** (Zur Theorie des Ferromagnetismus. I. Das Kollektivelektronenmodell. II. Das Heisenberg-Modell. Meyer Klaus), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 10, 786—797; 797—804 (нем.)

*I.* Дается обоснование содержащемуся в модели коллективизированных электронов приближению, заключающемуся в том, что собственные значения энергии системы электронов ферромагнетика предполагаются зависящими от т-ры. Результаты, получаемые на основе модели коллективизированных электронов, сравниваются с результатами, которые получаются в том случае, когда система взаимодействующих электронов приближенно рассматривается как совокупность невзаимодействующих квазичастиц.

*II.* Указывается, что энергетич. спектр гейзенберговской модели ферромагнетика (каждый атом обладает спином 1/2) может быть заменен набором квазичастиц, подчиняющихся статистике Ферми. Термодинамич. параметры состояния системы будут вычисляться при этом путем учета взаимодействия этих квазичастиц. Результаты этого метода сравниваются с результатами, которые получаются в случае, когда система взаимодействующих электронов с положительным интегралом обмена приближенно заменяется системой невзаимодействующих квазичастиц. Кроме того указано, возникновения какого типа квазичастиц

следует ожидать, если каждый атом обладает несколькими «ферромагнитными» электронами и при этом учитываются также орбитальные моменты электронов.

Резюме автора

31572. **Электронная структура никеля и его сплавов.** Криничик Г. С., Физ. металлов и металловедение, 1957, 4, № 1, 36—40

На основе предложенной автором модели ферромагнетизма переходных металлов, согласно которой электроны проводимости принимают существенное участие в создании спонтанной намагниченности, произведен качеств. анализ электронной структуры Ni и его сплавов с Cu, Zn, Al, Sn, V и Mo. Путем эмпирич. подбора значений конц-ий электронов в *s*- и *d*-зонах Ni объяснены опытные данные о величине намагниченности насыщения Ni и его сплавов и о величине константы Кюри для Ni. Исходя из этих подобранных значений конц-ий электронов по *s*- и *d*-состояниям, автор объясняет изменение константы Кюри бинарных сплавов Ni в зависимости от конц-ии растворяемых агентов и числа валентных электронов у них, а также поведение части парамагнитной восприимчивости, не зависящей от т-ры. Рассматривается вопрос о влиянии спонтанной намагниченности *s*-электронов Ni и его сплавов на величину фактора спектроскопич. расщепления.

А. Пахомов

31573. **Измерения электронного, спинового резонанса и восприимчивости разбавленных сплавов Mn в Cu, Ag и Mg.** Оуэн, Браун, Арп, Кип (Electron-spin resonance and magnetic susceptibility measurements on dilute alloys of Mn in Cu, Ag and Mg, Owen J., Browne M. E., Arp V., Kip A. F.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 2, № 2, 85—99 (англ.)

Изложены результаты измерений магнитной восприимчивости и электронного резонанса в разб. сплавах Mn с Cu, Ag и Mg. Измерения проведены в интервале т-р 2—400° K. Обнаружено, что восприимчивость $\chi$ подчиняется закону Кюри — Вейсса: $\chi = c/(T-\Theta)$, причем $\Theta$ зависит от конц-ии Mn в сплаве. При низких т-рах обнаруживается антиферромагнетизм, а наблюдаемое поглощение имеет черты антиферромагнитного резонанса. При низких т-рах появляется также остаточный ферромагнетизм. Считается, что ферромагнетизм может быть объяснен дальнодействующими обменными взаимодействиями Mn—Mn, возникающими благодаря *s*-*d*-связи электронов проводимости с *d*-электронами ионного остова Mn. Электронный резонанс с *g*-фактором, равным 2, может быть приписан ионам $Mn^{2+}$ в $^6S$-состоянии; однако эффективный момент отличается от $S = 5/2$. Ширина линии зависит от т-ры, что свидетельствует о большом вкладе спин-решеточных взаимодействий в ширину линии, кроме того, видно, что спин-решеточное время релаксации гораздо короче, чем в кристаллах солей иона $Mn^{2+}$. Перечисленные эффекты обнаруживаются также в сплавах Mn с Ag и Mg, но в этом случае выражены менее четко.

К. Валиев

31574. **Антиферромагнитный резонанс в $MnF_2$.** Джонсон, Нетеркот (Antiferromagnetic resonance in $MnF_2$. Johnson F. M., Nethercot A. H., Jr), Phys. Rev., 1956, 104, № 3, 847—848 (англ.)

Антиферромагнитный резонанс в $MnF_2$ исследован на частотах 96, 117, 146 и 213,3 *кМгц* при т-рах 36—65° K. Монокристаллы $MnF_2$ в виде пластинок толщиной 0,4 и 0,8 *мм* помещали в волновод сечением 3,1 × × 1,55 *мм*. Для получения микроволн использовали кремниевый кристаллич. генератор и 4,219-*мм* импульсный магнетрон на 3-й гармонике. Постоянное магнитное поле было параллельно тетрагон. оси кристалла и достигало 9000 *гс*. Образец толщиной 0,4 *мм* поглощал 15—95% падающей энергии. Полученные результаты хорошо описываются общими теоретич. ф-лами (Keffer F., Kittel C., Phys. Rev., 1952, 85, 329; Keffer F., Phys. Rev., 1952, 87, 608). Определены константы, входящие в эти ф-лы; полученные значения хорошо совпадают с оценками других авторов, исследовавших $MnF_2$. Однако авторы отмечают, что если считать, что наблюдаемые частоты пропорциональны намагниченности решетки, то получается расхождение с прямыми измерениями намагниченности методом рассеяния нейтронов (РЖХим, 1955, 33968).

Л. Шекун

31575. **Наблюдение ядерного магнитного резонанса в антиферромагнитном $Mn(F^{19})_2$.** Яккарино, Шулман (Observation of nuclear magnetic resonance in antiferromagnetic $Mn(F^{19})_2$. Jaccarino V., Shulman R. G.), Phys. Rev., 1957, 107, № 4, 1196—1197 (англ.)

Исследован магнитный резонанс ядер $F^{19}$ в монокристалле $MnF_2$, находящемся в антиферромагнитном состоянии, в интервале т-р 1,3—20,4° K. Резонанс наблюдался в диапазоне частот 152—168 *Мгц* в поле 300—3000 *э*. Резонансная частота вычислена как сумма двух частот: частоты $\nu_0$, обусловленной наличием ориентированных спинов $Mn^{2+}$, и обычной частоты магнитного резонанса ядер фтора. Величина $\nu_0$ изменяется от 159,985 *Мгц* при 1,3° K до 156,100 *Мгц* при 20,4° K. Эксперим. зависимость напряженности внешнего поля при резонансе от угла между направлением ориентации спинов $Mn^{2+}$ и внешним полем хорошо совпадает с теоретической.

Н. Померанцев

31576. **Циклотронный резонанс в олове и меди.** Фосетт (Cyclotron resonance in tin and copper. Fawcett E.), Phys. Rev., 1956, 103, № 5, 1582—1583 (англ.)

Сообщение о наблюдении циклотронного резонанса в металлах. Согласно теории, развитой Азбелем и Канером (РЖХим, 1956, 77447) для случая магнитного поля, параллельного поверхности металла, находящегося в области аномального скин-эффекта, должен наблюдаться циклотронный резонанс, если выполняется условие $\omega\tau \gg 1$ ($\omega$ — круговая частота, $\tau$ — время релаксации электронов). Для опытов использовались электрополированные монокристаллы Sn и Cu в форме дисков. Эксперимент проводился при т-ре 4,2° K на частоте 24 000 *Мгц*. Магнитное поле, параллельное поверхности образца, менялось от 0 до 17 000 *гс*. В зависимости от типа колебаний в прямоугольном волноводе ток, возбуждаемый в образце, был параллелен или перпендикулярен магнитному полю. Кратко описывается калориметрич. метод измерения сопротивлений, примененный автором. Величина $\omega\tau$ определялась по измерениям постоянного сопротивления образцов при 4,2° K и значению эффективного числа свободных электронов на атом для Sn и Cu. Приводятся кривые, показывающие зависимость относительной величины сопротивления от напряженности магнитного поля для образцов из Sn и Cu. Для Sn, у которого $\omega\tau = 27$ и 20, наблюдается хорошо выраженный пик. По величине резонансного поля определено значение эффективной массы $m^*$. Ее значение лежит в районе 0,23—0,43 $m_0$. Изменение сопротивления при больших магнитных полях не соответствуют ф-ле Азбеля (РЖФиз, 1956, 7523). Для Cu $\omega\tau \sim 1$ и резонансных пиков не наблюдалось. Уменьшение сопротивления в больших полях описывается ф-лой Азбеля, если эффективную массу считать равной 1,5 $m_0$. Наблюдаемый эффект анизотропен, что удивительно, так как Cu — одновалентный металл с куб. решеткой.

К. А.

31577. **Успехи приготовления искусственных минералов и монокристаллов.** Ватанабэ, Кагаку, 1957, 27, № 8, 401—407 (японск.)

Обзор.

31578. **Макроскопическая теория образования дислокаций при росте кристаллов. Инденбом В. Л.,** Кристаллография, 1957, **2**, № 5, 594—603

Образование дислокаций в процессе роста кристаллов рассматривается не как случайный акт, связанный с теми или иными ошибками роста, а как необходимое следствие неравномерности распределения т-р в растущем кристалле: несовместные температурные деформации лишь благодаря образованию дислокаций не приводят к возникновению термоупругих напряжений. Макроскопич. плотность дислокаций, вызванных температурным полем $T = T(r)$, характеризуется тензором $\hat{\beta} = -\mathrm{grad} T\hat{\alpha}$, где $\hat{\alpha}$ — тензор коэф. температурного расширения кристалла. В простой куб. решетке диагональные члены $\hat{\beta}$ соответствуют плотности винтовых, а недиагональные — плотности краевых дислокаций. Развитая теория применима к дислокациям, образующимся не только при росте кристалла, но и при зонной очистке, закалке и даже в процессе охлаждения кристалла после отжига. В последних двух случаях дислокации образуются не из-за обрыва растущих атомных плоскостей, а вследствие несовместности пластич. деформаций. Резюме автора

31579. **Получение монокристаллов в центробежной печи, обогреваемой солнечной радиацией. Тромб, Фоэкс** (Préparation de monocristaux au moyen de fours centrifuges chauffés par le rayonnement solaire. Trombe Félix, Foëx Marc), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 21, 2605—2607 (франц.)

Полый металлич. цилиндр, частично заполненный порошком тугоплавкого в-ва, вращается равномерно относительно оси симметрии. Сходящийся пучок солнечных лучей проникает внутрь цилиндра вдоль его оси через отверстие. Наружная поверхность цилиндра поддерживается при достаточно низкой т-ре. Монокристаллы образуются в слое расплава ближе к оси цилиндра, куда не могут проникать более мелкие кристаллики, удаляемые силой инерции. Последующее охлаждение кристаллич. массы проводится медленно для избежания поломки монокристаллов. Последние оказываются свободными от существенных натяжений. Описанным методом получены кристаллы $Al_2O_3 \cdot MgO$ длиной $\sim$5 *см* и толщиною 1 *мм* — 1 *см*, с коэф. прозрачности $> 70\%$ в видимой области и достаточно большим вплоть до $\lambda = 6\mu$. А. Михневич

31580. **О росте искусственных пьезоэлектрических кристаллов. Фуруя** (Furuya Naoomi), Яманаси дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Yamanashi Univ., 1956, № 7, 5—9 (японск.; рез. англ.)

Исследован рост кристаллов сегнетовой соли (I) и тартрата калия (II). Приведены микрофотографии кристаллов. Отмечается зависимость габитуса кристаллов II от условий кристаллизации: образуются лучистые кристаллы при статич. выращивании и кристаллы с обычной для II формой при динамич. выращивании. Для I такой закономерности не обнаружено. Установлено, что скорость роста пропорциональна т-ре. И. Аникин

31581. **Получение тонких монокристаллов титаната бария. Ласт** (Preparation of thin single crystals of barium titanate. Last J. T.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 9, 720—721 (англ.)

Описана методика получения очень тонких (до 15 $\mu$) кристаллов $BaTiO_3$ площадью (1 $\times$ 2) *мм*$^2$. Кристаллы толщиной до 100 $\mu$ и площадью 4 *мм*$^2$ травились в фосфорной к-те при т-ре выше точки Кюри $BaTiO_3$, при этом они помещались в травитель приклеенными между двумя лентами из тефлон-силикона с отверстиями в тех местах, где должны травиться кристаллы. Травление происходило очень медленно — в среднем со скоростью 1 $\mu$/мин. при 130°. Толщина кристалла контролировалась наблюдением интерференционных полос в близкой ИК-области при известном показателе преломления кристалла. Пластинки получались достаточно плоскопараллельными. И. Аникин

31582. **О выращивании больших кристаллов нафталина. Мохорчич** (Ueber die Zuechtung grosser Naphtalinkristalle. Mohorčič G.), Repts. «J. Stefan» In st., 1953, **1**, 77—82 (нем.)

Более подробное описание прибора и работы на нем. См. РЖХим, 1958, 13659. О. Г.

41583. **О выращивании монокристаллов $BaTiO_3$. Черепанов А. М.,** Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 10, 2280—2284

Рассмотрен принцип получения кристаллов $BaTiO_3$ из его р-ра в расплавленных солях. Описано получение монокристаллов $BaTiO_3$ на основе состава $1BaCl_2$—$1{,}4BaCO_3$—$1TiO_2$. Опыты проводились в закрытых корундовых тиглях при нагревании до 1300—1450°, выдержке при этой т-ре 0,5—3 часа и охлаждении со скоростью 20—100° в час до 850°. При извлечении монокристаллов из затвердевшего расплава они растрескивались. Во избежание этого предложено выливать расплав из тигля при 1000—1200°. Толщина кристаллов (0,1—0,5 *мм*) тем меньше, чем меньше выдержка расплава при максим. т-ре и больше скорость охлаждения. Этим методом получены треугольные кристаллы с гипотенузой до 15—20 *мм*. Параметры решетки: $a$ 3,986, $c$ 4,0263 A, $c/a = 1{,}0101$. Диэлектрич. проницаемость $\varepsilon$ при комнатной т-ре 800—1750. Т-ра Кюри 122—123°, максим. $\varepsilon$ при этой т-ре 10 000—14 500. И. Аникин

31584. **Очистка веществ путем выращивания монокристаллов из расплава и распределение примесей в кристалле. Шрейбер, Шуберт** (Zur Reinigung von Stoffen durch Züchtung von Einkristallen aus der Schmelze und zur Verteilung der Beimengungen im Kristall. Schreiber Günter, Schubert Rolg), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 1-2, 102—123 (нем.)

Сравниваются 2 способа очистки: обычный с затравкой, вырастающей в монокристалл из расплава, и зональный, в котором пластина поликристалла плавится в узкой зоне длины $d$, перемещающейся вдоль пластины. Вычисляется конц-ия примесей после однократной и $n$-кратной кристаллизаций. В 1-м способе в конце одной операции отбрасывается последняя $p$-я доля объема, во 2-м — конечный отрезок длины $nd$ монокристалла, содержащие накопившуюся массу примесей. Распределение примесей характеризуется величинами: 1) наименьшей конц-ией, определяемой коэф. очистки $A$ и долей $p$ в 1-м методе, шириной $d$ расплавляемого участка — во 2-м. В зональном методе она меньше, 2) равномерностью распределения, зависящей от величины $A$ и тем большей, чем соответственно меньше $p$ и больше $d$. В 1-м способе равномерность распределения больше. 3) средней конц-ией, которая минимальна для одинаковых значений доли $p$. Для зонального метода она определяется отношением длины $d$ к общей длине поликристалла. В 1-м способе она меньше. В целом, 1-й способ дает для заданного исходного объема более крупные и чистые монокристаллы. Обсуждаются оптимальные условия кристаллизации в промышленных условиях. Расчет дает для $n = 4$ и $A = 0{,}05$ монокристалл с объемом 0,5 исходного объема и конц-ией примесей $C = 10 \cdot C_0$. Выводы распространяются на очистку поликристаллов. А. М.

31585. **О спиральных ямках травления на германии и кремнии. Эллис** (On spiral etchpits in germanium and silicon. Ellis S. G.), Philos. Mag., 1957, **2**, № 22, 1285 (англ.)

На основе наблюдений роста кристаллов германия и кремния обсуждается механизм образования винтовых дислокаций в кристаллах. Указывается, что дислокации образуют спирали, если сложная дислокация начинает закручиваться при конденсации на ней вакансий. И. Аникин

31586. **Дислокации в монокристаллах кварца и рутила.** Кеймёлен (Dislocations in Quartz and Rutil Single Crystals. Keymeulen J. van), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 18, 489 (нем.)

Описан способ обнаружения дислокаций в кристаллах кварца и рутила. Образцы кварца представляли плоскопараллельные пластинки, вырезанные перпендикулярно оси *c*. На одну сторону пластинки наносился слой Ag. После пропускания тока при 550° и охлаждении выявлялись группы дислокаций: дендриты, концентрич. кольца, ряды линий. На образец рутила наносился слой Al и Fe, диффундировавший в кристалл при 900—1000° в атмосфере $O_2$. Наблюдались параллельные линии, сетки, спирали и группы микроскопич. «негативных кристаллов». И. Аникин

31587. **Об образовании и свойствах винтовых дислокаций.** **Амелинкс, Бонтинк, Декейзер,** Зейц (On the formation and properties of helical dislocations. Amelinckx S., Bontinck W., Dekeyser W., Seitz F.), Philos. Mag., 1957, 2, № 15, 355—378 (англ.)

Рассмотрены условия образования винтовых дислокаций (ВД) в $CaF_2$. Аддитивное окрашивание производилось нагреванием $CaF_2$ с Ca или в присутствии $H_2$ или Na. Декорированные дислокации наблюдаются в образцах, окрашенных при 700°, но ВД наблюдались только в кристаллах, темнеющих около 1200°. Около 1000° можно получить $\sim$**1%** избыточного Ca в $CaF_2$, причем образуется соответствующее число F-вакансий с захваченными в них электронами. Обсуждается механизм образования ВД и механизм образования усов на поверхности кристалла в случае, когда усы растут не за счет конденсации из внешней фазы. А. Орлов

31588. **Новые данные о структуре дендритов германия.** **Биллиг, Холмс** (New observations on the structure of germanium dendrites. Billig E., Holmes P. J.), Acta metallurgica, 1957, **5**, № 1, 53-54 (англ.)

Исследованием поперечных и продольных сечений дендритов Ge установлено, что вопреки существующему представлению о дендритах, как о монокристаллах высокой степени совершенства, они состоят из пластинчатых двойников, параллельных главным внешним граням и включенных в основную матрицу. Толщина их составляет 6—26 μ, т. е. $^1/_{10}$—$^1/_{100}$ от общей толщины пластинки, а ширина $^1/_8$ средней ширины дендрита. Н. Глики

31589. **Дислокации в кристаллах хлористого серебра.** Касл (Dislocations observed in a silver chloride crystal. Castle J. W.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 6, 743 (англ.)

Описан способ наблюдения дислокаций в кристаллах AgCl посредством выделения по рядам дислокаций фотолитич. Ag. Метод позволяет обнаружить линейные дислокации, плоскости скольжения, границы зерен. Подсчитано, что число дислокаций на 1 *см*² равно 105, их величина $<$ 100 μ. И. Каменцев

31590. **Спиральные кристаллы меконина. Логан** (Spiral crystals of meconin. Logan W. R.), Nature, 1956, 180, № 4599, 1412 (англ.)

Кристаллы меконина (6,7-диметоксифталид) спиральной формы (т. пл. 101—101,5°) выделены из смеси вода-пропанол, насыщ. хлороформом. Только 6 спиралей (длиной 2—3,3 *мм*) образовались одновременно с кристаллами правильной игольчатой формы. Повторно получить кристаллы спиральной формы не удалось. О. Г.

31591. **О зародышевых формах сферолитов. Шубников А. В.,** Кристаллография, 1957, 2, № 5, 584—589

Описаны различные формы сферолитов в начальный период их образования из многих зародышей, сосредоточенных в одной «точке», или из одного монокристального (столбчатого или пластинчатого) зародыша путем его расщепления. Выясняются условия, при которых возникает та или иная зародышевая форма сферолита. Резюме автора

31592. **Гексагональная микроструктура кристаллов льда, выращенных из расплава. Труби** (Hexagonal microstructure of ice crystals grown from the melt. Truby Frank K.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № **12**, 1416—1420; Исправление (Erratum), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 5, 555 (англ.)

Электронномикроскопическим исследованием травленой и свежей поверхности монокристаллов льда на ней обнаружена микроструктура в виде вытянутых гексагон. призм шириной 3 μ и длиной 6 μ. Размер микроструктурных единиц, по-видимому, не зависит от скорости замерзания. Отмечается, что центры гексагон. призм травятся сильнее, чем их границы. Это, по мнению автора, указывает на большую неупорядоченность кристалла вдоль оси симметрии. Поверхность льда, выросшего из расплава, также, по-видимому, состоит из гексагон. пирамидальных ямок, образованных концентрич. уступами вдоль оси *c*. Наблюдая поверхность льда, выросшего из р-ра CsF, автор отмечает, что примеси F понижают проявление пирамидальной микроструктуры, исчезающей совсем при конц-ии $F > 10^{-3}$ *M*. Резюме авторов

31593. **Микроструктура поверхности булей искусственного корунда. Гумилевский А. А.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 6, 731—735

31594. **О некоторых дефектах кристаллов флюорита. Моносзон М. А.,** В. сб.: Пьезооптич. кристаллосырье. № 1, М., 1956, 117—123

Описаны мозаичное строение кристаллов флюорита и связанная с ним окраска, фигуры естественного травления, а также включения маточного р-ра и трещины по необычному для флюорита направлению (100). Резюме автора

31595. **Теория главного направления двойников и ее применение при исследовании плагиоклазов федоровским методом. Варданянц Л. А.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 6, 645—656

31596. **Неоднородность толщины тонких медных пленок, полученных испарением, определенная по полному внутреннему отражению рентгеновских лучей. Парратт** (Densité non uniforme de films minces de cuivre, obtenus par évaporation, d'après la réflexion totale des rayons X. Parratt L. G.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 7-8, 597—603. Discuss., 603—604, 605—606 (франц.)

31597. **Наблюдение над кристаллами поваренной соли. Харада** (Harada Takeo), Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt. Sci., Japan, 1956, **10**, № **3**, 122—130 (японск.; рез. англ.)

Микроскопическое исследование кристаллов NaCl дало следующие результаты. Кристаллы соли классифицированы на 3 типа согласно направлениям роста кристалла. Рассмотрено соотношение между скоростью выпаривания и образованием включений (содержащих маточный р-р), кол-во которых увеличивается с увеличением скорости испарения. Содержание $H_2O$ в соли, оцененное из объема включений по наблюдению под микроскопом, совпадает с кол-вом $H_2O$, определенным методом высушивания. По резюме автора

31598. **Образование жидких включений в минералах и их применение в геологической термометрии. Леммлейн Г. Г.,** Геохимия, 1956, № 6, 84—94

Экспериментально изучались на кристаллах галита и натриевой селитры процессы залечивания трещин в минералах, сопровождающиеся образованием вторичных жидких включений; содержимое последних может отвечать среде, из которой рос минерал. Установлено, что трещины залечиваются в основном без привноса материала, только переносом его с одних поверхностей на другие. Механизм залечивания трещин основан на явлении капиллярной конденсации и стремлении границы раздела фаз самопроизвольно принимать форму, обладающую минимумом свободной поверхностной энергии. Растворенное в-во в изотермич. условиях отлагается на стенках трещины в виде дендритов, ветви которых, смыкаясь по мере роста, создают замкнутые полости включений, распадающиеся затем на более мелкие части. Форма включений постепенно изменяется в направлении к равновесной, что приводит к образованию «отрицательного кристалла». В условиях снижающейся т-ры залечивание трещин ведет к образованию включений с весьма разнообразными и иногда аномальными соотношениями жидкой, твердой и газовой фаз. Повышение т-ры вызывает образование сети трещин вокруг включений и образование в них аномально крупных пузырьков газа после охлаждения. Изучена эксперим. зависимость т-ры гомогенизации содержимого включений от степени их заполнения жидкой фазой для р-ров NaCl различной конц-ии. Построена диаграмма, позволяющая при известной степени заполнения и конц-ии солей во включенном р-ре, определить т-ру гомогенизации. Составлена также диаграмма поправок т-ры гомогенизации на давление для 30%-ных р-ров NaCl. Л. Листова

31599. **Исправление к статье: Самсонов Г. В., Журавлев Н. Н., Амнуэль И. Г. «К вопросу о физико-химических свойствах сплавов бора с углеродом»**, Физ. металлов и металловедение, 1956, 3, № 3,

См. РЖХим, 1957, 18248.

31600. **Висмут по границам зерен меди. Спенсер, Раммел, Райнс** (Bismuth in copper grain boundaries. Spencer C. W., Rummel R. A., Rhines F. N.), J. Metals, 1957, 9, № 6, 793—794 (англ.)

Исследовались причины возникновения хрупкости электролитич. Cu при наличии в ней малых кол-в Bi. Исследованию подвергались образцы чистой Cu и Cu, содержащей Bi в кол-ве 0,0025; 0,0064; 0,043; 0,53 и 4,68%. Характер распределения Bi в Cu устанавливался металлографически. С возрастанием содержания Bi в Cu наблюдалось резкое повышение ее хрупкости. Показано, что при малом содержании Bi охрупчивание Cu связано не с образованием тонкой пленки Bi по границам зерен Cu, а с наличием мелких частиц 2-й Bi-содержащей фазы по границам зерен. Э. С.

31601 К. **Материалы 5-го Совещания по люминесценции. (Кристаллофосфоры). Тарту, 25—30 июня** 1956 г. АН ЭстССР, Тарту, 1957, 391 стр., илл., 16 р. 90 к.

---

31602 Д. **Распространение упругих волн по особенным направлениям в кристаллах. Александров** К. С. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т кристаллогр. АН СССР, М., 1957

31603 Д. **Влияние примеси йода на физические свойства селена. Алиев М. И.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Азерб. ун-т, Баку, 1957

---

См. также: Рентгеногр. исслед. 31703—31706, 31929, 31965, 31973, 34908, 34911. Электроногр. исслед. 34910. Электронномикроскопич. исслед. 31908, 34909. Магнитный резонанс 31453, 31456, 31957, 31961. Фазовые превращения 31677—31686, 31697, 31712, 31962. Термодинамика 31642—31644, 31671—31675, 31695, 31696, 34012. Магнитные св-ва 31405, 31468, 31469, 31991. Спектры и др. оптич. св-ва 31415, 31416, 31433, 31443, 31478, 31992. Рост 31689, 31690, 31708. Приборы и оборудование 31783, 32257, 32258. Др. вопр. 31788

## ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

31604. **Некоторые практические расчетные формулы кинетической теории газов. Мельхер** (Einige praktische Abschätzungsformeln aus der kinetischen Gastheorie. Melcher Horst), Wiss. Z. Pädagog. Hochschule Potsdam. Math.— naturwiss. Reihe, 1957, 3, № 1, 47—56 (нем.)

Элементарными методами выводятся ф-лы для расчета следующих характеристик газа: числа частиц в $см^3$, среднего расстояния между двумя молекулами, среднего числа частиц, пересекающих площадку в 1 $см^2$ за 1 сек., средней длины свободного пробега (для нейтр. частиц, для смесей, для ионов и электронов в газе), среднего числа столкновений (числа столкновений в 1 сек., числа столкновений в 1 сек. в 1 $см^3$, в частности, в смесях), среднего промежутка времени между двумя столкновениями, плотности и вязкости. В. Цукерман

31605. **О некоторых методах расчета удельного веса в зоне насыщения. Трестьяну** (Asupra unor metode de calcul al greutăţilor specifice în zona de saturaţie. Trestianu S.), Lucrările inst. petrol. şi gaze Bucuresti, 1957, 2, № 2, 171—188 (рум.; рез. русск., англ.)

Рассматривается изменение уд. веса жидкости и ее насыщ. пара в зависимости от давления. Приводится ряд диаграмм и номограмм, построенных на основе закона соответственных состояний. Предлагается метод графич. интегрирования ур-ния Клаузиуса — Клапейрона. В. Цукерман

31606. **К вопросу о теории жидкости. Евсеев А. М.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2414—2422 (рез. англ.)

С целью выражения потенциальной энергии одной молекулы в поле остальных молекул предлагается выбирать начало координат в точке, соответствующей минимуму потенциальной энергии этой молекулы (в данный момент времени). Тогда, как показано, потенциал $u(R)$ в точке $R$ связан с плотностью вероятности $f(r)$ и межмолекулярным потенциалом двух молекул $\varphi(r)$ соотношением: $u(R) = (N/v) \times \iiint \varphi(r) f(r) dv$. Поскольку потенциальная энергия системы есть сумма потенциальных энергий составляющих ее молекул, расчет суммы состояний сводится к вычислению $u(R)$. Распределение молекул по точкам пространства, где их потенциальная энергия минимальна, эквивалентно, до некоторой степени, распределению молекул по ячейкам, как это принято в модели свободного объема. Однако предлагаемый метод, в отличие от метода ячеек, позволяет учесть миграцию молекулы по всему объему. Считая $f(r) = 0$ при $\rho < a$ и $f(r) = 1$ при $\rho \geqslant a$ и принимая для межмолекулярного потенциала потенциал 12—6 Леннард-Джонса, автор вычисляет сумму состояний для жидкости, содержащую только один неопределенный параметр — энергетический; приближенность этого параметра определяется приближенностью принятого потенциала Леннард — Джонса. Общие результаты применены к теории жидких металлич. систем (Au — Pb, Pb — Sb, Zn — Sn); показано, что можно практически рассчитать термодинамич. функции р-ра

имея в качестве параметра только константы, входящие в потенциал парного межмолекулярного взаимодействия.
В. Цукерман

31607. **Решеточная теория жидкого состояния.** **А р а к а в а** (A r a k a w a K i y o s h i), Сидзуока дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Shizuoka Univ., 1956, № 7, 76—79 (японск.; рез. англ.)

Предполагается, что ячейка может быть занята более чем одной молекулой и что молекулы взаимодействуют с потенциалом Леннард — Джонса, а потенциальная энергия внутри ячейки сферически симметрична. Считается, что обобщенный свободный объем $j(\omega)$ (РЖХим, 1956, 9197) приближенно подчиняется ур-нию: $\ln j(\omega) = \ln j(o) + \omega(\partial \ln j(\omega)/\partial\omega)_{\omega=0}$ По сравнению с теорией, дающей нулевое приближение (Cernuschi F., Eyring H., J. Chem. Phys., 1939, 7, 547), эта аппроксимация является первым приближением. Ур-ние состояния получено квазихим. методом (Rowlinson J. S., Curtiss C. F., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1519). Рассчитаны в удовлетворительном согласии с наблюдениями ур-ние состояния и 2-й вириальный коэф. для водорода; критич. константы отличаются от наблюдаемых.
В. Цукерман

31608. **Теория магнитного двойного лучепреломления и других явлений молекулярной ориентации в диамагнитных жидкостях.** **П е к а р а, К е л и ч** (Théorie de la biréfringence magnétique et des autres phénomènes d'orientation moléculaire dans les liquides diamagnétiques. P i e k a r a A., K i e l i c h S.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 8—9, 490—497 (франц.)

Работе предпослан крит. обзор существующих теорий, основанных на гипотезе об ориентации молекул жидкости во внешнем поле, вызванной их магнитной, оптич. или электрич. анизотропией. Авторы отмечают, что, во-первых, все предшествующие теории исходят из какого-либо спец. представления о взаимодействии молекул. Во-вторых, большая часть теорий не дает удовлетворительного объяснения инверсии знака диэлектрич. насыщения, наблюденной (Piekara A., Piekara B., C. r. Acad. sci., 1936, 203, 852, 1058; РЖХим, 1957, 29806) у многих полярных жидкостей. Данная теория исходит из предположения, что молекулы полярны и анизотропны. Их магнитная, электрич. или оптич. анизотропия характеризуется симметричными тензорами. Вводится энергия взаимодействия между молекулами. Статистически вычисляются константы, характеризующие электрич. поляризацию, а также электрич. или магнитное насыщение и константы эффектов Коттона — Мутона и Керра. Вычисляется соотношение между магнитным и электрич. двойным лучепреломлением и изменение диэлектрич. постоянной под влиянием магнитного поля. Расчет показывает, что эксперим. исследование обоих двойных лучепреломляемостей, а также магнитного насыщения диэлектрич. поляризации может дать сведения о характере внутреннего поля в жидкостях. Полученные теоретич. результаты сравниваются с опытными данными. Единственным в-вом, о котором в настоящий момент имеются все необходимые опытные данные для подробного теоретич. расчета, является нитробензол.
Я. Дорфман

31609. **Использование теории подобия для описания свойств жидкостей. IV. Вязкость.** **Ф и л и п п о в Л. П.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2435—2437 (рез. англ.)

На основе результатов предыдущих исследований (часть III, РЖХим, 1958, 24048) автор рассматривает безразмерные соотношения вида: $L = f(K)$, где $L = \eta M^{1/6} \rho^{-2/3} T^{-1/2}$ и $K = T\varrho/pM$, $M$ — мол. вес, $\varrho$ — плотность, $\eta$ — вязкость, $p$ — давление насыщенных паров. Как показал анализ эксперим. материала, семейство кривых $L = \varphi(K, B)$ является однопараметрическим, причем для подавляющего большинства в-в определяющий критерий $B$ лежит в довольно узких пределах. Предлагается 2 метода вычисления температурной зависимости $\eta$, пригодных вплоть до крит. точки, в одном из которых исходными данными являются т-ра кипения и по одному значению $p$, $\varrho$ и $\eta$ при меньших т-рах, а в другом, кроме т-ры кипения — 2 значения плотности и 1 значение $\eta$ при меньших т-рах.
В. Цукерман

31610. **Вычисление коэффициентов диффузии методом Матано — Больцмана.** **Б а р у д и** (Calculation of diffusion coefficients by the Matano — Boltzmann method. B a r o o d y E. M.), J. Metals, 1957, 9, № 7, Sec. 2, 819—822 (англ.)

Рассматриваются основы метода Матано — Больцмана при решении ур-ния Фика для случая, когда коэф. диффузии $D$ зависит от конц-ии. Предлагается способ определения $D$ при помощи полиномов, что позволяет легче оценить ошибку в измерении конц-ии, чем графич. методом.
Г. Ф.

31611. **О внутреннем и внешнем трении жидкостей.** **Б а х а р е в В. А.**, Научн. тр. Казанск. ин-та инж.-строит. нефт. пром-сти, 1957, вып. 5, 75—87

31612. **Рентгенографическое исследование ближнего порядка в расплавленных солях NaCl и KCl.** **Р о м а н о в а А. В.**, Сб. научн. работ Ин-та металлофиз. АН УССР, 1957, № 8, 170—181

Для съемки использовались высокотемпературные цилиндрич. вакуумные камеры спец. конструкции. Печки для образцов помещались внутри цилиндрич. тела камеры, а кассета с пленкой одевалась на камеру снаружи. Рентгенограммы получались в монохроматич. Mo-$K_\alpha$-излучении при т-рах, близких к точкам плавления. Первый максимум на кривых радиального распределения для NaCl обнаружен при $r = 2{,}85 \pm 0{,}05$ A при координационном числе $n = 6{,}1 \pm \pm 0{,}2$ (соответствующие числа для I координационной сферы кристалла 2,82 и 6). Аналогично для KCl $r = 3{,}12 \pm 0{,}05$ A и $n = 5{,}8 \pm 0{,}2$ (соответственно для кристалла 3,14 и 6). Близкие значения получены также для $r$ и $n$ для второго максимума и характеристик II координационной сферы кристаллов, однако со значительным разбросом. Таким образом, в расплавленных солях при т-рах, близких к точке плавления, наблюдается ближний порядок, аналогичный ближнему порядку в кристаллич. состоянии. Поскольку мол. взаимодействие в расплавленных солях определяется теми же силами, что и в кристаллич. решетке, расплавленные соли NaCl и KCl можно представить как ионные жидкости, в которых, по-видимому, нет оснований предполагать образования молекул.
В. Цукерман

31613. **Дискуссия по статье: Ротман, Холл «Диффузия в жидком свинце».** **Р е й н о л д с. Ответ авторов** (Diffusion in liquid lead by S. J. Rothman and L. D. Hall. Discussion. Authors' reply. R e y n o l d s J. E.), J. Metals, 1956, 8, № 10, Sec. 2, 1408—1409 (англ.)

К РЖХим, 1957, 76539.

31614. **Определение плотности воды с интервалами в 5° между 45 и 85°.** **О у э н, У а й т, С м и т** (An evaluation of the density of water at 5° intervals between 45 and 85°. O w e n B e n t o n B., W h i t e J a m e s R., S m i t h J a m e s S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3561—3564 (англ.)

Описано два типа прецизионных дилатометров; применение спец. трубки с Pt-наконечником позволило воспроизводить мениск ртути (по которому определялось расширение воды) с точностью, соответствующей незначительным отклонениям в плотности воды.

Были обеспечены условия точного поддержания постоянной т-ры (до 0,01°) и перемешивания воды. Приводится таблица для т-р $t$ от 40 до 85° с интервалом 5°: а) усредненных (по результатам измерений с помощью 10 экземпляров дилатометров) значений плотности воды $d$ с 7 десятичными знаками; б) значений $d\delta/dt$ (они имеют порядок $10^{-6}$), где $\delta = d$ (эксп.) — $d$ (расч.), причем $d$ (расч.) взяты из эмпирич. ур-ния $1 - d = (t - 3{,}9863)^2(t + 288{,}9414)/508\,929{,}2(t + 68{,}12963)$; в) значений коэф. расширения $\alpha$, а также $d\alpha/dt$. Емкость дилатометра (пирекс) может быть представлена ур-нием $V_t = V_{25}[1 + A(t - 25) + B(t - 25)^2]$, где $A \sim 10^{-5}$, $B \sim 5 \cdot 10^{-9}$ (значения $B \cdot 10^9$ для разных экземпляров дилатометров заметно различаются — от 3 до 8,8). Авторы считают, что использование соотношения $\beta \approx 3\alpha$ для цилиндрич. сосудов может привести к существенным ошибкам. В. Урбах

**31615. Магнитная восприимчивость жидких селена и теллура. Буш, Фогт** (Magnetische Suszeptibilität vom flüssigen Selen und Tellur. Busch G., Vogt O.), Helv. phys. acta, 1957, **30**, № 4, 224—227 (нем.)

Методом цилиндра измерена объемная магнитная восприимчивость ($\varkappa$) Se при 80—1000° K и Te при 80—1290° K. При комнатной т-ре уд. восприимчивость $\chi = -2{,}80 \cdot 10^{-7}$ для гексагон. Se, $-3{,}26 \cdot 10^{-7}$ для стекловидного Se и $-2{,}90 \cdot 10^{-7}$ для Te. В точке плавления $\varkappa$ меняется скачком: для Se $\varkappa$ (тверд.) $= -12{,}53 \cdot 10^{-7}$ и $\varkappa$ (жидк.) $= -13{,}47 \cdot 10^{-7}$; для Te $\varkappa$ (тверд.) $= -15{,}20 \cdot 10^{-7}$ и $\varkappa$ (жидк.) $= -7{,}67 \cdot 10^{-7}$. В дальнейшем при повышении т-ры диамагнитная восприимчивость обоих в-в уменьшается. Данные по магнитной восприимчивости Te показывают, что при плавлении характер связей в Te становится более металлическим, и этот процесс продолжается с ростом т-ры. Для Se изменение магнитных свойств с т-рой гораздо меньше. А. Боровик-Романов

**31616. Температура перехода жидкого гелия. Браш** (The transition temperature in liquid helium. Brush S. G.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A242**, № 1231, 544—557 (англ.)

Функция распределения неидеального бозе-эйнштейновского газа оценена методом Фейнмана — Кикучи (РЖХим, 1955, 36812; 1958, 269). Не используя метода эффективной массы, автор вводит фактор, зависящий от характера межатомных сил. Этот фактор оценивается в предположении, что атомы взаимодействуют парно с потенциалом типа Леннард-Джонса. В вычислениях используются только свойства индивидуальных атомов He и не учитываются коллективные возбуждения. Никаких подборочных параметров не вводится. Пик теплоемкости получен при 2,0° (эксперимент 2,2°), эта т-ра перехода уменьшается с плотностью. Другой переход при 3° представляет собой, вероятно, переход жидкость — газ. В. Цукерман

**31617. Формфактор жидкого $He^4$ при 0° K. 2. Абэ**, Буссэйрон кэнкю, 1957, **2**, № 3, 347—361 (японск.)

Часть 1 см. РЖХим, 1958, 24054.

**31618. Влияние окислительно-восстановительных условий на спектры поглощения и люминесценции ионов церия в стекле. Карапетян Г. О.**, Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 6, 641—645

Исследовались спектры поглощения и спектры люминесценции Ce в силикатных, боратных и фосфатных стеклах. Для получения стекол, содержащих Ce в 3-валентном состоянии, варка производилась в сильно восстановительных условиях, созданных путем добавления к шихте угля или аммонийных солей. Окислительные условия варки создавались за счет введения азотнокислых солей. Ce вводился в конц-ии 0,05 или 0,1% к весу шихты. Установлено, что спектры поглощения цериевых стекол обусловлены одновременным присутствием 3- и 4-валентного Ce, причем ионы $Ce^{+IV}$ поглощают значительно сильнее, чем ионы $Ce^{+III}$. Условия варки сильно влияют на соотношение между 3- и 4-валентным Ce. При сильном восстановлении можно получить весь Ce в 3-валентном состоянии в стекле всех составов. Полное окисление Ce было достигнуто только в борных стеклах. Активатором люминесценции является только $Ce^{+III}$, Интенсивность люминесценции ионов 3-валентного Ce в фосфатных стеклах в 3—4 раза выше, чем в силикатных. Спектр люминесценции Ce зависит от длины волны возбуждающего света. В связи с этим максимум люминесценции может перемещаться в борных и силикатных стеклах в область 380—440 $m\mu$, а в фосфатных стеклах — в область 320—345 $m\mu$. В. Цукерман

---

**См. также:** Термодинамика 31637, 31638. Межмол. взаимодействие 31371—31374, 31461—31471, 31473, 31480—31484

## РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

**31619. Вопросы определения возраста материалов при помощи радиоуглерода. Диви** (Problems of radiocarbon dating. Deevey Edward S., Jr), Yale Scient. Mag., 1957, **31**, № 7, 42—44, 47—48, 50, 52 (англ.)

Изложены принципы метода определения возраста ископаемых материалов по содержанию в них изотопа $C^{14}$. Рассмотрены затруднения, связанные с хим. обогащением изотопов C при образовании органич. в-в, с изотопным обменом последних с воздухом, водой и минералами. Приведены примеры применения радиоуглеродного метода. В. Левин

**31620. Международная конференция по радиоизотопам. Лозён** (La conférence internationale sur les radio-isotopes. Lauzun Gérard), Usine nouvelle. Ed. mens., 1957, nov., 59—60 (франц.)

Сообщение Международной конференции по применению радиоизотопов (РИ) в Париже в сентябре 1957 г. Кратко изложены некоторые сообщения, касающиеся применения РИ в пром-сти. Упомянуто использование стекол для целей дозиметрии, исследование влияния излучения на свойства полимеров, применение РИ для изучения процессов, протекающих в металлах, для исследования доменного процесса, для измерения плотности жидкостей, определения пористости покрытий, измерения зазоров в паровых турбинах. В докладе Либби (США) подчеркивается высокая рентабельность применения РИ в пром-сти. В. Левин

**31621. Применение радиоизотопов. Либби** (Radioisotopes. Libby Willard F.), Nucleonics, 1957, **15**, № 9, 118—121 (англ.)

**31622. Масс-спектрометрическое исследование редкоземельных элементов с целью обнаружения новых стабильных изотопов. Коллинс, Рорк, Уайт** (Mass spectrometric investigation of the rare earth elements for the existence of new stable isotopes. Collins T. L., Rourke F. M. White F. A.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 1, 196—197 (англ.)

Проведены масс-спектрометрические исследования изотопов иттрия и редкоземельных элементов. Новых изотопов не обнаружено. В большинстве случаев установлены более точные значения верхних пределов распространенностей изотопов. Резюме авторов

31623. **Различия в давлениях паров между некоторыми изотопными разновидностями окиси углерода, метана и кислорода. I. Экспериментальная часть.** Джонс (Vapour pressure differences between some of the isotopic species of carbon monoxide, methane and oxygen. Part I. Experimental. Johns T. F. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № GP/B 2166, VI, 53 pp., ill.) (англ.)

Изучались различия в давлениях паров над твердой и жидкой фазами изотопных разновидностей $C^{12}O^{16}$ (I), $C^{13}O^{16}$ (II) и $C^{12}O^{18}$ (III); $C^{12}H_4$ (IV) и $C^{13}H_4$ (V); $O^{16}O^{16}$ (VI) и $O^{16}O^{18}$ (VII). С помощью дифференциального манометра (East H. G., Kuhn H., J. Sci. Instrum., 1946, 23, 185) определяли разность давлений рабочих смесей и эталонных смесей с естественным содержанием изотопов. Показана линейная зависимость $p$ CO, $CH_4$ и $O_2$ от мол. доли тяжелых изотопов при постоянной т-ре. Система I — II описывается ур-нием $(p_0 - p_1)/p_0 = 78{,}2 \cdot T^{-2} - 0{,}394 \cdot T^{-1}$ при т-рах 68,2—81,2° K ($p_0$ — давление пара I, а $p_1$ — II) и ур-нием $\ln(p_0/p_1) = 82 \cdot T^{-2} - 0{,}36 \cdot T^{-1}$ при т-рах 61,6—68,1° K; система I — III описывается ур-нием $(p_0 - p_2)/p_0 = 58{,}5 \cdot T^{-2} - 0{,}304 \cdot T^{-1}$ при 69—77° K и ур-нием $\ln(p_0/p_2) = 63 \cdot T^{-2} - 0{,}31 \cdot T^{-1}$ для твердой β-фазы CO; т. пл. и т-ра перехода α-CO в β-CO для II выше, чем для I, соответственно на 0,0615° и 0,112°, для III выше, чем для I, соответственно на 0,047° и 0,11°; давление CO в тройной точке 11,535 ± 0,007 *см* рт. ст. Система IV — V описывается ур-нием $(p_0 - p_1)/p_0 = 85{,}0 \cdot T^{-2} - 0{,}442 \cdot T^{-1}$ при 91—104,8° K и ур-нием $\ln(p_0/p_1) = 70{,}0 \cdot T^{-2} - 0{,}24 \cdot T^{-1}$ для твердой фазы; т. пл. V на 0,032° выше, чем т. пл. IV, давление $CH_4$ в тройной точке 8,732 ± 0,005 *см* рт. ст. Система VI — VII описывается ур-нием $\ln(p_0/p_1) = 70 \cdot T^{-2} - 0{,}285 \cdot T^{-1}$ при ~71—91° K. В. Любимов

31624. **Химический метод разделения изотопов бора.** Панченков Г. М., Моисеев В. Д., Макаров А. В., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 8, 1851—1860 (рез. англ.)

Предложен метод разделения $B^{10}$ и $B^{11}$ с помощью хим. обмена между газообразным $BF_3$ (I) и жидким комплексом $BF_3$ с анизолом (II). Предварительно в «ступенчатом» опыте определен коэф. однократного разделения α = 1,013 ± 0,005, равный константе равновесия р-ции I + $C_6H_5OCH_3$ (III) ⇄ II. Из верхнего бака емк. 15 *л* II подается в стеклянную колонку (К) длиной 205 *см*, внутренним диам. 2,1 *см* с насадкой из стеклянных колец типа колец Фенске диам. 2,5 *мм* (общая поверхность насадки в К составляет 1,38 *м*²). По выходе из К II разлагается в 2 последовательно расположенных печах (стеклянные трубки длиной 25 *см*, внутренним диам. 2 *см* с насадкой из кусочков стеклянных капилляров), I проходит снизу вверх через К навстречу II и снова насыщает III, собранный после разложения II в печах и перекачанный в верхний бак. Максим. коэф. разделения $S_t$ = 1,223, что соответствует 15,5 теоретич. тарелки в К. Время достижения равновесия $t$ 6—8 час. при скорости подачи II в К $v$ = 2 *мл/мин* и $t$ = 22 час. при $v$ = 1 *мл/мин*. Предложенный метод пригоден для разделения $B^{10}$ и $B^{11}$ в промышленных масштабах. В. Любимов

31625. **К вопросу о приближенном представлении идеального каскада для разделения изотопов ступенчатым каскадом без учета и с учетом потерь вещества.** Барвих (Zur Frage der Annäherung einer idealen Isotopentrennungskaskade durch eine treppenförmig abgestufte Kaskade im verlustfreien Fall und bei Berücksichtigung stofflicher Verluste. Barwich Heinz), Ann. Physik, 1957, **20**, № 1—6, 70—79 (нем.)

В качестве меры полезной разделительной способности разделительной ступени реального каскада введен коэф. использования η, характеризующий долю разделительной способности, которая не теряется вследствие потерь на смешивание. При приближенном представлении идеального каскада без потерь в-ва ступенчатым реальным каскадом минимум потерь на смешивание имеет место в том случае, когда в месте перехода от ступени одной величины к другой η постоянно. Использование этого условия приводит к простому методу расчета конструкции оптимального реального каскада. Этот метод можно применить к каскаду с учетом потерь в-ва, лишь если отнесенная к пропусканию величина потерь ω меньше некой крит. величины $\omega_k$, которая определяется функцией ценности Φ ($K$, $c_0$) конечного продукта и коэф. обогащения ε элементарного процесса обогащения ступени. Для разделительного каскада с $\omega > \omega_k$ дан приближенный метод расчета. Резюме автора

31626. **Получение и свойства $Se^{71}$.** Атен, Питерсе (Formation and properties of selenium 71. Aten A. H. W., Jr, Pieterse A. C.), Physica, 1957, **23**, № 8, 799—800 (англ.)

$Se^{71}$ был получен по р-ции $Ge^{70}(\alpha, 3n)Se^{71}$ при бомбардировке $GeO_2$ α-частицами с энергией 52 *Мэв*. Для выделения $Se^{71}$ облученную $GeO_2$ растворяли в NaOH, содержащей носители $SeO_4^{2-}$, $SeO_3^{2-}$, $AsO_3^{3-}$, $AsO_4^{3-}$; р-р подкисляли HCl в присутствии тех же носителей, а также Ga, Fe и др. Добавляли $H_2O_2$ и осаждали $Fe(OH)_3$ аммиаком. Фильтрат подкисляли HCl, вводили носители $SO_3^{2-}$, $J^-$, $AsO_3^{3-}$, $AsO_4^{3-}$, добавляли $N_2H_4 \cdot SO_4$ и осаждали Se кипячением. Обнаружена $\beta^+$-активность с $T_{1/2}$ 4,5 ± 0,5 мин. С помощью Al-поглотителей максим. энергия $\beta^+$-спектра найдена равной 3,4 ± 0,3 *Мэв*. γ-Излучение с 0,16 *Мэв*, о котором сообщалось ранее (РЖХим, 1957, 56955), не наблюдалось.

31627. **Разделение Sr-90 и Y-90 и приготовление Y-90 без носителя.** Дюрссен (Separation of strontium-90 and yttrium-90 and the preparation of carrier-free yttrium-90. Dyrssen David), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 7, 1277—1278 (англ.)

Описан метод разделения $Sr^{90}$ и $Y^{90}$ при помощи экстракции р-ром дибутилфосфорной к-ты (ДК) в $CHCl_3$ (I). Измерены коэф. распределения ($q$) $Y^{90}$ между $HNO_3$ с конц-ией 0,1—10 *M* и р-ром ДК в I с конц-ией 0,003—1 *M*. При изменении конц-ии $HNO_3$ от 0,1 до 10 *M* lg $q$ изменялся от +2,17 до —1,90 (конц-ия НА в I 0,1 *M*). При экстракции 0,1 *M* НА из 0,1 *M* $HNO_3$ $Y^{90}$ извлекался > 99%, а $Sr^{90}$ < $10^{-2}$%. По данным автора, ДК сильно димеризуется в органич. фазе. Процесс экстракции выражается ур-нием $Y^{3+}$ (водн.) + $3H_2A_2$ ⇄ $Y(HA_2)_3$ (орг.) + $3H^+$ (водн.). Логарифм константы равновесия этого процесса равен ~3,26 ± 0,12. Для отделения $Sr^{90}$ от $Y^{90}$ автор рекомендует экстрагировать $Y^{90}$ из 0,1 *M* $HNO_3$ (HCl, $HClO_4$) равным объемом р-ра НА в I. Для получения $Y^{90}$ без носителя экстракт обрабатывают 5 *M* $HNO_3$ ($Y^{90}$ переходит в фазу к-ты). Для удаления остатков ДК реэкстракт промывают один раз I и дважды метилизобутилкетоном. В. Левин

31628. **Получение четыреххлористого углерода меченного $C^{14}$, нейтронным облучением растворов анилина и пиридина в $CCl_4$.** Хейн, Сетсер, Терхар, Чжан, Мак-Фарланд, Хансен (Carbon-14 tetrachloride produced by neutron irradiation of aniline- and pyridine-$CCl_4$ solutions. Hein R. E., Setser D. W., Terhaar C. J., Chang S. C., McFarland R. H., Hansen M. F.), Science, 1957, **125**, № 3240, 195—196 (англ.)

Р-ры, содержащие 5 мол. % $C_6H_5NH_2$ (I) или $C_5H_5N$ (II) в $CCl_4$, облучали в ядерном реакторе ($3 \cdot 10^{11}$ *нейтрон/см² сек*) при интенсивности γ-излуче-

ния $5 \cdot 10^5$ рентген/час в течение 1 месяца. После облучения р-р I имел темный цвет и содержал твердые частицы; давление в ампуле незначительное. Р-р II был в твердом состоянии и почти непрозрачен; в ампуле было значительное давление, после снижения которого в-во перешло в жидкое состояние. Амины были удалены промывкой к-той и водой; соединения, содержащие S, окислены нагреванием с р-ром NaBrO и $CCl_4$ подвергнут дистилляции. ~31% общей активности $C^{14}$ содержалось в $CCl_4$ в обеих пробах; это подтверждает положение (РЖХим, 1957, 3883), что характер р-ций горячих атомов $C^{14}$ определяется природой р-рителя. Остаток от перегонки имел высокую активность. По мнению авторов, этим путем можно получать $CCl_4$, меченный $C^{14}$, низкой уд. активности. В. Левин

31629. **Приготовление радиоактивных образцов путем разделения изотопов электромагнитным способом. Андерссон** (On the preparation of radioactive samples by means of electromagnetic isotope separation. Andersson Göran), Arkiv fys., 1957, 12, № 4, 331—351 (англ.)

Описана конструкция лабор. магнитного изотопного сепаратора, сочетающая высокую разрешающую способность с достаточной производительностью. Разделенные ионы собирают на тонкой алюминиевой или органич. пленке. Прибор применяется (в сочетании с хим. разделением или независимо от него) для разделения радиоактивных продуктов ядерных р-ций и приготовления образцов при исследовании спектра излучения, для определения периодов полураспада < 1 мсек., для нахождения распределения выходов р-ций скалывания и деления при высоких энергиях. При помощи этого прибора можно получать пучки ионов радиоуглерода и изучать хим. р-ции, идущие под действием этих ионов на различные органич. и неорганич. мишени. В. Левин

31630. **Использование радиоактивных изотопов для определения давления насыщенного пара. Несмеянов Ан. Н.**, Атомн. энергия, 1957, 3, № 9, 227—237

Обзор 6 методов измерения давления пара с помощью радиоактивных изотопов. Приводятся схемы аппаратуры и таблица сравнительной чувствительности различных методов измерения давления пара. Библ. 46 назв. Э. Чудинов

---

31631 Д. **Разделение изотопов гелия ($He_3 - He_4$) ректификацией и термоосмосом. Кузнецов В. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т физ. проблем АН СССР, М., 1957

31632 Д. **Конверсионные электроны нейтронодефицитных изотопов лютеция и тулия. Громов К. Я.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Радиевый ин-т АН СССР, Л., 1957

---

См. также: Изотопные эффекты 31386, 31387, 31391, 31435, 31546, 31773. Изотопный обмен 32001. Измерение активности 31368. Приборы с радиоактивными датчиками 33839. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 31746, 31750, 31754, 31853, 31886, 31968, 31989, 32344, 32353, 32361; строения хим. соед. 31434, 31438, 31451, 31453; в физ. процессах 31851; в биохимии $C^{14}$ 11961Бх, 11967Бх, 11984Бх, 12394Бх, 12398Бх, 12527Бх, 12528Бх, 12536Бх, 12540Бх, 12551Бх, 12665Бх, 12667—12669Бх, 12674Бх, 13144Бх; $N^{15}$ 12951Бх; $F^{18}$ 12751Бх; $Na^{22}$ 12600Бх, 12709Бх; $P^{32}$ 12065Бх, 12498Бх, 12533Бх, 12595Бх, 12630Бх, 12680Бх, 12966Бх, 13178Бх; $S^{35}$ 12384Бх, 12387Бх, 12544Бх, 12619Бх; $Ca^{45}$ 11856Бх, 12150—12152Бх; $Cr^{51}$ 12629Бх; $Fe^{59}$ 12108Бх, 12148Бх; $Co^{60}$ 12250Бх, $Cu^{64}$ 12711Бх; $Sr^{90}$ 11879Бх; $J^{131}$ 11880Бх, 12067Бх, 12088Бх, 12104—12106Бх, 12117Бх, 12120Бх, 12633Бх, 12746Бх, 12748Бх, 12768Бх, 13124Бх, 13128Бх, 13136Бх; общие вопр. 11896Бх, 11920Бх, 12593Бх, 12659Бх, 12673Бх, 12682Бх, 12948—12950Бх. Хим. технол. вопр. ядерной техники 32787, 33037, 33045. Изотопы в геохимии 32019, 32026, 32039, 32041, 32044. Защита от излучений 32984—32987. Радиоакт. отходы 32938. Влияние излучения на различные материалы 31828, 33046

## ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

31633. **Связь между теоремами обратимости Онзагера и Каллена-Грина. Каплан** (Relationship between the reciprocity theorems of Onsager and of Callen-Green. Kaplan Thomas A.), Phys. Rev., 1956, 102, № 6, 1447—1450 (англ.)

Основу современной теории необратимых процессов составляет теорема взаимности Онзагера. Позднее Каллен и Грин (Callen H. B., Green R. F., Phys. Rev., 1952, 86, 702; 88, 1387) вывели так называемую теорему о диссипации флуктуаций и показали, что ее распространение на одновременно протекающие процессы вновь приводит к соотношениям взаимности иного рода. Автор производит обобщение теоремы Онзагера на линейные процессы немарковского типа; кинетич. коэф. рассматриваются при этом уже не как константы, а как функции времени. Подобным же образом производится обобщение соотношений взаимности, следующих из теоремы о диссипации флуктуаций; показано, что как мнимая, так и действительная части матрицы допустимости (admittance matrix) являются симметричными. Наконец, показано, что обе теоремы взаимности с указанными обобщениями имеют одни и те же границы применимости и фактически полностью эквивалентны. Р. Ч.

31634. **Термодиффузия вблизи критической температуры растворения. Тихачек, Дриккамер** (Thermal diffusion near the critical solution temperature. Tichacek L. J., Drickamer H. G.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 6, 820—821 (англ.)

Измерен коэф. термодиффузии α в бинарной жидкой системе изооктан(2,2,4-триметилпентан) — перфторгептан ($C_7F_{16}$); измерения выполнены вблизи крит. т-ры растворения для нескольких конц-ий $n$. Результат приведен в виде графика зависимости α от $n$ для 25, 30 и 45°; кривые имеют явные максимумы при $n \approx 0{,}45$ мол. долей $C_7F_{16}$. Это согласуется с теоретич. выводами термодинамики необратимых процессов (РЖХим, 1958, 10518), хотя строгого колич. совпадения нет. В. Урбах

31635. **Процессы переноса в многокомпонентных жидкостях. Сандхейм** (Transport processes in multicomponent liquids. Sundheim Benson R.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 791—795; Исправление (Errata), № 6, 1424—1425 (англ.)

В общей форме выведены феноменологич. ур-ния движения потоков в-ва, тепла и электричества и соответствующие дифференциальные ур-ния. Предложен метод решения этих ур-ний путем разделения переменных. В. Цукерман

31636. **К задаче о переносе энергии в плазмах, в которых происходят химические реакции. Кеппелер** (Zum Problem des Energietransports in chemisch reagierenden Plasmen. Kaeppeler H. J.), Z. Phys., 1957, 148, № 4, 425—434 (нем.)

Принимается во внимание, что в стационарных состояниях в плазмах существует не только отдельная ионная и электронная т-ра, но и различные «т-ры»

для различных степеней свободы. На основании комбинированного рассмотрения — макроскопического и статистического — автор составляет дифференциальные ур-ния для средних величин в плазме не только для отдельных видов частиц, но и для отдельных координат этих частиц (напр., вращение, перенос, внутренние движения, причем внутри каждого вида движения считается, что имеет место максвеллово распределение) и ур-ния, выражающие обмен т-рами между отдельными видами движения. Подробнее рассматривается случай бинарной р-ции типа: $A + B = C + D$. Работа дает возможность получить температурный разрез, теплопередачу и аналогичные величины для плазмы, в которой имеют место хим. р-ции.

И. Обреимов

31637. **Эргодическая теорема для взаимодействующих систем. Экстейн** (Ergodic theorem for interacting systems. Ekstein H.), Phys. Rev., 1957, 107, № 2, 333—336 (англ.)

С целью обойти идеальную изоляцию, введенную для доказательства эргодич. теоремы Нейманном (J. von Neumann, Z. Physik, 1929, 57, 30), вводится представление о термостате, представляющем собой ансамбль из $N$ однотипных систем, гамильтониан которого имеет вид

$$H = H_0 + \lambda V = \sum_{i=1}^{N} K(p_i q_i) + \lambda V(p_1 q, \dots p_N q_N), \quad \text{где}$$

$K(p_i q_i)$ — гамильтониан $i$-й системы, а $V$ — энергия взаимодействия. Изучаемая система рассматривается как одна из систем ансамбля (напр. $i = 1$) и выделяется благодаря рассмотрению только таких операторов, которые действуют на динамич. переменные системы $i = 1$ и являются единичными по отношению ко всем остальным. Предполагается, что $H$ не имеет вырождений и что в потенциале $V$ исключены взаимодействия, лишающие $H$ смысла термостата. При указанных условиях доказывается, что в пределе ($N \to \infty$, $\lambda \to 0$) система $i=1$ подчиняется эргодич. теореме. Л. Гинзбург

31638. **Применение основных динамических уравнений классической статистики. Пюттер** (Anwendung der dynamischen Grundgleichungen der klassischen Statistik. Pütter Paul Stefan), Ann. Physik, 1957, 19, № 3—5, 247—256 (нем.)

На основе теоремы Лиувилля дается обоснование основных ур-ний динамики классич. статистич. системы, состоящей из одинаковых сферически симметричных частиц. Из этих ур-ний при некоторых ограничениях получено для простых столкновений ур-ние столкновений Максвелла — Больцмана. Для стационарного состояния получена функция распределения; без предположения о простых столкновениях получено максвелловское распределение скоростей. Плотность частиц вблизи некоторой частицы описывается барометрич. ф-лой, в которой учитывается влияние всей системы путем введения некоторого дополнительного потенциала.

Из резюме авторов

31639. **О химии низких температур. Развитие техники сверхнизких температур. Канда**, Нэцу-канри, Heat Engng, 1957, 9, № 2, 18—21 (японск.)

Обзорная статья. Описываются структуры в-в и движения частиц (атомов и молекул) при т-ре, близкой к абс. нулю. Подробно описаны аппаратура для получения жидкого гелия и способы приближения к абс. нулю.

Ким Су Ен

31640. **О принципах энергетики. Жийо** (Quelques réflexions sur les principes de l'énergétique. Gillot Frédéric), Chimie et industrie, 1957, 78, № 2, 153—160 (франц.)

Рассматривается обобщение классич. термодинамики, названное энергетикой, которое дает возможность конкретизации и систематич. сравнения различных форм энергии.

А. Лихтер

31641. **Периодичность термодинамических свойств химических элементов. Лакатош** (A vegyületek termodinamikai sajátságainak periodicitása. Lakatos Béla), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 2, 119—140 (венг.)

31642. **Характеристические температуры кубических металлов. Будзинский, Шифф** (Characteristic temperatures of cubic metals. Budzinski E. E., Schiff H.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 5, 507—511 (англ.)

Предлагается метод приближенной оценки характеристич. т-ры Дебая для куб. кристаллов, дающий лучшие результаты, чем некоторые другие методы (Houston W. V., Revs Mod. Phys., 1948, 20, 162; РЖФиз., 1955, 18787; 1957, 22555). Из резюме авторов

31643. **Теплоемкость некоторых металлических элементов. Часть III. Характеристические частоты. Часть IV. Остаточный спектр. Раман** (The specific heats of some metallic elements. Part III. The characteristic frequencies. Part IV. The residual spectrum. Raman C. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A45, № 2, 59—64; № 3, 139—146 (англ.)

III. С помощью данных по теплоемкостям металлов более точно рассчитаны 4 характеристич. частоты Al, Cu, Ag и Pb, определенные приближенно ранее (часть II, РЖХим, 1957, 73850) из упругих констант. Используя эти новые величины, автор вывел теоретически полную кривую теплоемкости; показано хорошее совпадение с опытом для области низких т-р. Отклонения наблюдались в верхней части кривой, что согласуется с непрерывным падением частоты атомных осцилляторов с повышением т-ры (часть I, РЖХим, 1957, 73850). Это понижение частоты является следствием ангармоничности осцилляторов, что также обусловливает термич. расширение металлов. Cu, Al, Ag и Pb образуют ряд с возрастающим коэф. термич. расширения и возрастающим значением коэф. атомных колебательных частот, как на это указывают значения теплоемкости. Резюме авторов

IV. «Остаточным спектром» назван вибрационный спектр, соответствующий трансляциям групп из $8p$ атомов (см. РЖХим, 1957, 37850). Методы цитированных работ применены к металлич. элементам, где $p = 1$. Расчет теплоемкости Al, Cu, Ag и Pb и сравнение с эксперим. данными, полученными ранее (см. часть III) для т-р 15—300° K, распространены на область более низких т-р. Имеется хорошее согласие для Cu, Ag и Pb и несколько худшее — для Al.

В. Урбах

31644. **О температурной зависимости теплоемкости твердых тел. Сирота Н. Н.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, 901—903

Вместо параболич. распределения частот колебаний в спектре твердого тела, принятого в теории Дебая, предлагается описывать это распределение законом, близким к гауссовскому $dz/dv = Av^p \exp(-\alpha v)$, где $z$ — полное число колебаний в *г-атоме* твердого тела, $dz$ — число колебаний, частоты которых находятся в интервале между $v$ и $v + dv$, $A$, $p$, $\alpha$ — константы. Для изотропного твердого тела при $p = 2$ $C = 3R[(T/\Theta)^2 \cdot (2T/\Theta + 4)]/(T/\Theta + 1/2)^4$. А. Лихтер

31645. **Циклогептан, циклооктан и 1,3,5-циклогептатриен. Тепловые свойства при низкой температуре, давление пара и производные термодинамические свойства. Финк, Скотт, Гросс, Месserли, Уоддингтон** (Cycloheptane, cyclooctane and 1,3,5-cycloheptatriene. Low temperature thermal properties, vapor pressure and derived chemical thermodynamic properties. Finke H. L., Scott D. W., Gross M. E., Messerly J. F., Waddington

Guy), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5469—5476 (англ.)

Измерены теплоемкости $C$ (насыщ.) циклогептана (I) (11—300° K), циклооктана (II) (11—322° K) и 1,3,5-циклогептатриена (III) (11—312° K). Определены т-ры и теплоты превращений в твердом состоянии, т-ры тройной точки и теплоты плавления. Измерено давление пара I и II в интервале 150—2026 *мм* рт. ст. и III в интервале 5—144 *мм* рт. ст. Рассчитаны теплосодержания $H$ (насыщ) — $H_0°$, энтропии $S$ (насыщ.) и функции ($F$ (насыщ.) — $H_0°$)/$T$ и ($H$ (насыщ.) — —$H_0°$)/$T$ через 10°, криоскопич. постоянные, теплоты испарения, энтропии паров при 298,16° K, стандартные теплоты, свободные энергии и энтропии образования жидких и газообразных I — III при 298,16° K, а также константы равновесия р-ций образования I — III из элементов. Теплоемкость жидких I — III и давление их паров выражены эмпирич. ур-ниями. Ю. Кесслер

31646. **Термодинамические функции циклобутена. Данти** (Thermodynamic functions of cyclobutene. Danti Alfred), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1227 (англ.)

Методами статистич. термодинамики в приближении жесткого ротатора с гармонич. колебаниями рассчитаны и табулированы термодинамич. функции циклобутена в интервале 275,51—1500° K. При расчете пренебрегали колебательно-вращательными взаимодействиями, изменением моментов инерции при колебаниях и долей энтропии, обусловленной ядерными спинами. Ю. Кесслер

31647. **Термодинамические функции хлористого карбонила. Гордон, Голенд** (Thermodynamic functions of carbonyl chloride. Gordon John S., Goland David), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1223—1224 (англ.)

Методами статистич. термодинамики в приближении жесткий ротатор — гармонич. осциллятор рассчитаны термодинамич. функции $COCl_2$ при 900, 1100, 1200° K и через 200° до 4000° K. В таблице приведены данные с шагом 100°, полученные интерполяцией по расчетным кривым. Константа равновесия р-ции $COCl_2 \rightleftarrows CO + 2Cl$ рассчитана через каждые 100°. $COCl_2$ менее устойчив, чем $COF_2$. Ю. Кесслер

31648. **Зависимости давление — температура — плотность жидкости для чистых углеводородов. Франсис** (Pressure — temperature — liquid density relations of pure hydrocarbons. Francis Alfred W.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1779—1786 (англ.)

Измерена плотность жидких *н*-декана, *н*-додекана, *о*-, *м*- и *n*-ксилола, 2,3- и 2,4-диметилпентана, 2,2,5-триметилгексана, метилциклогексана и толуола в интервале от 60° до т-ры, близкой к критической. Предложены эмпирич. ур-ния, связывающие плотность жидкости с т-рой, пригодные до крит. т-ры. Константы ур-ний вычислены для 44 в-в. Предложено эмпирич. ур-ние, связывающее плотность жидкости с угловым коэф. изохор; константы ур-ния вычислены для 27 в-в. Аналогичное ур-ние (в нескольких модификациях) предложено для $H_2$. Ю. Кесслер

31649. **Сжимаемости газообразных смесей пропан-пропен. Гунь Ли, Канджар** (Compressibility of gaseous propane-propene mixtures. Li Kun, Canjar Lawrence N.), A. I. Ch. E. Journal., 1956, 2, № 4, 448—450 (англ.)

Измерены и табулированы величины фактора сжимаемости $Z = MPV/mRT$ ($M$ — мол. вес смеси, $m$ — масса образца, $V$ — его объем) для смесей пропан-пропен при т-рах 100; 125; 150; 175; 200; 225; 250° и мол. долях пропана 0,1962; 0,4386; 0,5814; 0,8131; 0,1655. Результаты согласуются с литературными данными. В. Цукерман

31650. **Термодинамические свойства $PbCl_2$, $CdCl_2$ и $ZnCl_2$ в растворах их с хлоридами калия, натрия, лития и бария. Алабышев А. Ф., Лантратов М. Ф.**, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 93—105

Измерены э. д. с. и зависимость э. д. с. от т-ры цепей: $M_I|M_ICl_2 + M_{II}Cl_n|Cl_2$ и $M_I|M_ICl_2|Cl_2$, где $M_ICl_2$ — $PbCl_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$, а $M_{II}Cl_n$ — KCl, NaCl, LiCl, $BaCl_2$. Рассчитаны значения $\Delta H$, $\Delta Z$, $\Delta S$ для $M_ICl_2$ в р-рах и расплавах при 400—700° и соответствующие избыточные величины, характеризующие отклонение р-ра от идеального поведения. Отрицательные отклонения парц. изобарного потенциала зависят от комплексообразования в р-ре и увеличиваются с уменьшением радиуса $M_I^{2+}$, уменьшением заряда $M_{II}^{n+}$ и с понижением т-ры. В. Гейдерих

31651. **Термодинамические свойства хлористого цинка в расплавах $ZnCl_2$ — $RbCl_2$. Марков Б. Ф.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2288—2294 (рез. англ.)

Измерена э. д. с. цепей в расплавах $Zn | ZnCl_2 | Cl_2$ (I) в интервале т-р 426—563° и $Zn | ZnCl_2 (x_1) + RbCl (1 - x_1) | Cl_2$ (II) в интервале 500—570°. Для I $E = 1{,}5885 - 0{,}71 \cdot 10^{-3}$ ($t$ — 500) *в*. Для образования жидкого $ZnCl_2$ (III) при 419,5° найдено: $\Delta Z° = -75\,930$ *кал/моль*, $\Delta S° = -32{,}76$ энтр. ед., $\Delta H° = -98\,600$ *кал/моль*. Из э. д. с. II вычислены парц. молярные и избыточные изобарные потенциалы $Z_1^E$, энтропии $S_1^E$ и энтальпии III в расплавах III — RbCl (IV) при 500 и 550° в интервале составов $0{,}442 \leqslant x_1 \leqslant 1$. При всех составах $Z_1^E < 0$ и $(Z_1^E)_{550} < (Z_1^E)_{500}$, а $S_1^E > 0$. Теплоты растворения III эндотермичны и убывают с уменьшением $x_1$. Эти факты находятся в согласии с предположением об ассоциации III в жидком состоянии и с фактом существования в системе IV (РЖХим, 1957, 22325) конгруэнтно плавящихся соединений. По величине $\overline{Z}_1$ можно заключить, что они устойчивы и в расплаве. Ю. Кесслер

31652. **Физико-химические исследования выплавки меди. Сано, Сакао** (Physico-chemical investigations on copper smelting. Sano Kokiti, Sakao Hiroshi), Mem. Fac. Engng Nagoya Univ., 1956, 8, № 2, 137—163 (англ.)

Исследованы при 1155, 1206 и 1256° активности O и S в чистой Cu, а также в Cu, содержащей Sn, путем изучения равновесия между расплавом и газовыми смесями $CO$-$CO_2$ или $CO$-$CO_2$-$SO_2$. Содержание O и S в металле определялось отжигом в $H_2$ и по поглощению $H_2O$ и $H_2S$ жидким воздухом или петр. эфиром (— 105°). Влияние C, растворенного в Cu, на активность O не учитывалось. Для активности O в чистой расплавленной Cu получена ф-ла $\lg a_O = \lg [O\%] - (311{,}3/T) [O\%]$, где [O%] — вес. % O. Константа равновесия $\lg K_O' = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot a_O = (10\,600/T) - 3{,}820$. Для Cu, содержащей O и S, $\lg a_O = \lg [O\%] - (311{,}3/T) [O\%] - (242{,}6/T) \times [S\%]$. Активность S $\lg a_S = \lg [S\%] - (485{,}2/T) [O\%] - (281{,}6/T) [S\%]$. Для р-ций в сплаве Cu-O-S $O + CO \rightleftarrows CO_2$, $S + 2CO_2 \rightleftarrows SO_2 + 2CO$, $S + 2O \rightleftarrows SO_2$ записываются соответственно «условные константы»: $K_O'' = P_{CO_2}/P_{CO} [O\%]$, $K_S' = P_{SO_2} \cdot P_{CO}^2/P_{CO_2}^2 [S\%]$, $K_{O-S}' = P_{SO_2}/[S\%] [O\%]^2$. Для них получены ур-ния: $\lg K_O'' = 10\,600/T - 3{,}820 - (311{,}3/T) [O\%] - (242{,}6/T) \times [S\%]$, $\lg K_S' = -15\,600/T + 5{,}839 - (485{,}2/T) [O\%] - (281{,}6/T) [S\%]$, $\lg K_{O-S}'' = 5600/T - 1{,}801 - (1107{,}8/T) \times [O\%] - (766{,}8/T) [S\%]$. Для жидких сплавов Cu-O-Sn

определена величина $K_O''' = P_{CO_2}/P_{CO}[O\%]$ из ур-ния $\lg K_O''' = (10\,600/T) - 3{,}820 - (311{,}3/T)[O\%] - (9{,}6/T) \times [Sn\%]$. Для активности O получена ф-ла $\lg a_O = \lg[O\%] - (311{,}3/T)\,[O\%] - (9{,}6/T)\,[Sn\%]$. Коэф. активности O, растворенного в жидкой Cu, уменьшается при увеличении содержания O и S. **Sn влияет** в том же направлении, но значительно слабее. Д. Белащенко

31653. **Равновесие между три-*н*-октиламином и серной кислотой. А л л е н** (The equilibria between tri-*n*-octylamine and sulfuric acid. A l l e n K e n n e t h A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 2, 239—245 (англ.)

Изучены условия равновесия при 25° бензольных р-ров три-*н*-октиламина R (0,5—0,05 *M*) с водн. р-рами $H_2SO_4$ путем определения ее содержания в обоих р-рах. Равновесие устанавливалось после продолжительного отстаивания двух р-ров известной конц-ии. Сульфат- и бисульфат амина полностью присутствуют в бензольной фазе. Из полученных данных вытекает, что при конц-ии сульфата амина (I) > 0,02 *M* происходит частичная полимеризация I, при этом в полимере имеет место р-ция обмена сульфат — бисульфат, для которой определена константа равновесия: $K_2 = 1{,}49 \cdot 10^3$ (*моль/л*)$^{-3}$. При конц-ии I < 0,02 *M* наблюдается р-ция $H_2SO_4 + 2R = R_2H_2SO_4$, константа равновесия которой $K_1 = 1{,}90 \cdot 10^8$ (*моль/л*)$^{-4}$. Определена также константа равновесия р-ции образования коллоидно-диспергированного сульфата амина $K_3 = a_{H_2SO_4}[\alpha R]^2 = 1{,}01 \cdot 10^{-10}$ *моль/л*, где $a_{H_2SO_4}$ — активность $H_2SO_4$ в водной фазе, α-доля свободного амина в р-рителе. По мнению автора, происходит распределение свободного амина между бензолом и коллоидом, которое характеризуется константой распределения $D = [x(1-\alpha)R]/[\alpha R] = 2{,}50$ (*моль/л*)$^{-1}$, где $x[1-\alpha)R]$ — эквивалентная доля амина, распределенного в коллоиде. Н. Хомутов

31654. **Равновесие между ди-*н*-дециламином и серной кислотой. А л л е н** (The equilibria between di-*n*-decylamine and sulfuric acid. A l l e n K e n n e t h A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 943—946 (англ.)

Изучено тем же методом (см. пред. реф.) при 25° равновесие бензольных р-ров ди-*н*-дециламина (R) с водн. р-рами $H_2SO_4$. Соли амина содержатся полностью в бензольной фазе. Вычислены константа образования коллоидно-диспергированного сульфата амина $K_1$ и константа равновесия р-ции обмена сульфат — бисульфат внутри коллоида $K_2$, которые соответственно равны: $6 \cdot 10^{-18}$ (*моль/л*)$^6$; 2600 ± 400 (*моль/л*)$^{-3}$. Установлено, что осаждение бисульфата амина при данной активности к-ты не зависит от суммарной конц-ии R. По мнению автора, для получения устойчивого коллоида содержание бисульфата должно отвечать составу $(R_2H_2SO_4 \cdot RH_2SO_4)_n$. Н. Хомутов

31655. **Теплоты образования кристаллических $CaO \cdot Al_2O_3$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ и $3CaO \cdot Al_2O_3$. К о ф л и н** (Heats of formation of crystalline $CaO \cdot Al_2O_3$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, and $3CaO \cdot Al_2O_3$. C o u g h l i n J a m e s P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 21, 5479—5482 (англ.)

Измерены теплоты растворения кристаллич. $CaO \cdot Al_2O_3$ (I), $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (II), $3CaO \cdot Al_2O_3$ (III), CaO и Al в 4,36 *Мл* р-ре HCl и теплоты разбавления р-ра HCl при 30°. Отсюда найдены соответственно теплоты образования I, II и III при 298,15° К из окислов: —3690 ± 350, —2710 ± 380 и —1590 ± 330 *кал* на 1 моль $Al_2O_3$. Показано, что II и III при комнатной т-ре метастабильны. Рассчитаны теплоты образования I—III из элементов и из Al, CaO и $H_2O$. Ю. Кесслер

31656. **Термохимия комплексных соединений. V. Микрокалориметрические исследования по термохимии соединений рения. К а п у с т и н с к и й А. Ф., В а с и л е в с к и й К. И.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2031—2038

Описан микрокалориметр для измерения тепловых эффектов дилатометрич. методом. Измерены теплоты (*Q*) следующих р-ций (в *ккал/моль*): $H_2ReCl_6$ (крист.) с $H_2O_2$(aq), +149,5; $HReO_4$(aq)(HCl) с $NH_4OH$(aq), +59,2; Re (металлич.) с $HNO_3$(aq), +92,2; $(NH_4)_2ReCl_6$(aq) с $AgNO_3$(aq), +14,5; $(NH_4)_2ReCl_6$(aq) с CsCl(aq), +17,6 и теплота растворения $(NH_4)_2ReCl_6$ (крист.) в воде, —4,4 *ккал/моль*. Из эксперим. данных вычислены при 298° К $\Delta H°$(обр.) $H_2ReCl_4$ (крист.), —152,1; $NH_4ReO_4$(aq), —218,4 и $HReO_4$(aq)($HNO_3$), —161,7 *ккал/моль*. Методом постоянных разностей оценены $\Delta H°$(образ) $H_2ReCl_6$(aq), —282,1 и $(NH_4)_2ReCl_6$(aq), —330,4 *ккал/моль*, из которых с учетом эксперим. данных вычислены $\Delta H°$(обр.) $Ag_2ReCl_6$ (крист.), —231,5 и $Cs_2ReCl_6$ (крист.), —409,1 *ккал/моль*. Часть IV см. РЖХим, 1956, 35271. В. Колесов

31657. **К термохимии нитратных стекол. К р ё г е р, Я н е ц к о** (Zur Thermochemie der Nitratgläser. K r ö g e r C a r l, J a n e t z k o W i l h e l m), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **287**, № 1-2, 28—32 (нем.)

В системе $KNO_3 - Ca(NO_3)_2$ (I) измерены (метод см. РЖХим, 1957, 12270) теплоты образования стекол по р-ции $mKNO_3 + nCa(NO_3)_2 = (m/4)[4KNO_3 \cdot Ca(NO_3)_2] + (n - m/4)Ca(NO_3)_2$ и теплоты расстекловывания смесей $a[4KNO_3 \cdot Ca(NO_3)_2] + bCa(NO_3)_2$ в интервале составов 44—55 вес. % I. Вычислена теплота образования инконгруэнтно плавящегося соединения $4KNO_3 \cdot Ca(NO_3)_2$ (II), —13,25 *ккал/моль* I. Ю. Кесслер

31658. **Теплоты кристаллизации гептагидрата сульфата магния и гексагидрата хлорида кобальта, дегидратированных в вакууме. Д ж е й м и с о н, Ф р о с т** (The heats of crystallization of vacuum gehydrated magnesium sulphate heptahydrate and cobaltous chloride hexahydrate. J a m i e s o n J. W. S., F r o s t G. B.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 5, 583—590 (англ.)

По разности теплот растворения в $H_2O$ $MgSO_4 \cdot H_2O$ (I) и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (II), $CoCl_2 \cdot H_2O$ (III) и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (IV) определены теплоты перехода мелкодисперсных I и III, полученных дегидратацией в вакууме II и IV, в нормальное кристаллич. состояние. Найденные теплоты перехода составляют соответственно —6550 ± 100 и —1390 *кал/моль* (с бóльшей ошибкой) при 300° К. Ю. Кесслер

31659. **Термохимия замещения в ароматическом ядре. I. О тепловом эффекте сульфирования резорцина. К и с е л ь н и к о в В. Н., К а з а с Т. С.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 10, 2877—2884

В изотермич. калориметре с дифенилоксидом при 26,75° определена теплота сульфирования резорцина (I) конц. серной к-той, взятой в избытке, до дисульфокислоты (II). Показано, что при 20° и выше I количественно сульфируется до II. Для р-ций I (тв.) + $2H_2SO_4$ = II (р-р) + $2H_2O$ и I (тв.) + $2H_2SO_4$ = II (тв.) + $2H_2O$ $-\Delta H$ составляют соответственно 5,2 ± 1,1 и 3,6 ± 1,1 *ккал/моль*. Из этих данных оценена теплота кристаллизации II (в конц. серной к-те) 1,6 *ккал/моль*. Определены $\Delta H$ р-ций I (тв.) и I (р-р) с р-ром NaOH и вычислена $\Delta H$ растворения I, 4,7 *ккал/моль*. Теплоты р-ций: I (р-р) + $2H_2SO_4$ = II (р-р) + $2H_2O$, $-\Delta H$ = 9,9 *ккал/моль*; I (р-р) + $2H_2SO_4$ = II (тв.) + $2H_2O$, $-\Delta H$ = 8,3 *ккал/моль*. В. Колесов

31660. **Теплоты гидрирования. I. Аппаратура и теплоты гидрирования бицикло-[2,2,1]-гептена, бицикло-[2,2,1]-гептадиена, бицикло-[2,2,2]-октена и бицикло-[2,2,2]-октадиена. II. Теплоты гидрирования и кислотно-каталитическая изомеризация некоторых ненасыщенных стероидов. Т е р н е р, М и д о р, У и н к л е р. II. Гидрирование циклооктатетраена и неко-**

торых семичленных небензеноидных ароматических соединений. **Тернер, Мидор, Деринг, Нокс, Мейер, Уайли. IV. Гидрирование некоторых** *цис-* **и** *транс*-**циклоолефинов. Тернер, Мидор** (Heats of hydrogenation. I. Apparatus and the heats or hydrogenation of bicyclo [2,2,1]heptene, bicyclo [2,2,1]-heptadiene, bicyclo [2,2,2]octene and bicyclo [2,2,2]-octadiene. II. Heats of hydrogenation and the acid-catalyzed isomerization of some unsaturated steroids. Turner Richard B., Meador W. R., Winkler R. E. III. Hydrogenation of cycloöctatetraene and of some seven-membered non-benzenoid aromatic compounds. Turner Richard B., Meador W. R., Doering W. von E., Knox L. H., Mayer J. R., Wiley D. W. IV. Hydrogenation of some *cis*- and *trans*-cycloölefins. Turner Richard B., Meador W. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4116—4121; 4122—4127; 4127—4133; 4133—4136 (англ.)

*I.* Измерены теплоты каталитич. (с $PtO_2$) гидрирования в р-ре $CH_3COOH$ при 25° (значения — $\Delta H$ в *ккал/моль*): бицикло-[2,2,1]-гептена (33,1), бицикло-[2,2,1]-гептадиена (68,1), бицикло-[2,2,2]-октена (28,3) и бицикло-[2,2,2]-октадиена (56,2). Оценена величина «гомоаллильной резонансной энергии» (РЖХим, 1956, 64198, 71577; 1957, 22919) для изученных диеновых соединений. Приведен чертеж калориметра и описана методика измерений.

*II.* Измерены теплоты гидрирования с катализатором $PtO_2$ в р-ре $CH_3COOH$ при 25° (значения — $\Delta H$ в *ккал/моль*): холестена-1 (27,30 ± 0,24), холестена-2 (25,85 ± 0,17), холестена-3 (27,97 ± 0,14), холестена-5 (25,85 ± 0,13), холестена-6 (27,36 ± 0,10) и 3*a*-окси-$\Delta''$-холеновой к-ты (28,93 ± 0,15). Наблюдаемый порядок устойчивости $\Delta^2 \approx \Delta^5 > \Delta^1 \approx \Delta^6 > \Delta^3 > \Delta''$ согласуется с различными наблюдениями в связи с изучением миграции двойных связей в этих системах. Результаты сопоставлены с данными, сообщавшимися ранее (РЖХим, 1956, 61637).

*III.* Измерены теплоты гидрирования ($\Delta H$) с катализатором $PtO_2$ в р-ре $CH_3COOH$ и вычислены резонансные энергии (РЭ) (в скобках значения — $\Delta H$ и РЭ соответственно, в *ккал/моль*): циклооктатетраена (97,96 ± 0,05; 2,4), 1,3,5-циклооктатриена (72,36 ± 0,26; 0,9), азулена (98,98 ± 0,13; 28), гептафульвена (92,63 ± ± 0,41; 13, в р-ре диэтилкарбитола), гептафульвалена (130,77 ± 0,31; 28; в р-ре диэтилкарбитола), дигидро-гептафульвалена (138,81 ± 0,20) и тропона (67,58 ± ± 0,30; катализатор Pd—$BaSO_4$).

*IV.* Измерены теплоты гидрирования с катализатором $PtO_2$ в р-ре $CH_3COOH$ при 25° (—$\Delta H$ в *ккал/моль*): *цис*-циклооктена (22,98 ± 0,10), *транс*-циклооктена (32,24 ± 0,21), *цис*-циклононена (23,62 ± 0,07), *транс*-циклононена (26,49 ± 0,14), *цис*-циклодецена (20,67 ± ± 0,08) и *транс*-циклодецена (24,01 ± 0,09).

А. Золотаревский

31661. **Быстрое определение теплоты испарения. Уибер, Инбоди, Хобсон** (Estimate heats of vaporization quickly. Weber James H., Inbody Gerald W., Hobson Merk), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 3, 221—223 (англ.)

Предлагается способ расчета скрытой молярной теплоты испарения при разных давлениях, основанный на использовании предложенного ранее (РЖХим, 1956, 12288) ур-ния $L = C(d_ж - d_п)^n$ где $d_ж$ и $d_п$ — плотности жидкости и пара *кг·моль/м³*, а $C$ и $n$ — константы, разные для различных в-в. Для 12 углеводородов (метана, этилена, этана, пропилена, пропана, 1,3-бутадиена, 1-бутена, изобутана, *н*-бутана, бензола, *н*-пентана и *н*-гептана) опытные данные описываются этим ур-нием со средним отклонением 0,85% при значении $n = 1{,}165$. Дан график зависимости $C$ от т-ры кипения. При $T < 0{,}6\ T_{(кр.)}$ плотностью газа по сравнению с плотностью жидкости можно пренебречь, так как связанная с этим погрешность < 1%. По известным $P - V - T$ данным скрытая теплота испарения может быть рассчитана по ур-нию $L = C[(P/RT)(1/z_ж - 1/z_п)]^n$, где $P$ — давление, $T$ — т-ра, $R$ — универсальная газовая постоянная и $z_ж$ и $z_п$ — коэф. сжимаемости жидкости и пара.

В. Коган

31662. **Изучение калориметрии в бомбе. VII. Принципы конструирования калориметрических систем. Мотт** (Studies in bomb calorimetry. VII. Principles for the design of calorimeter systems. Mott R. A.), Fuel, 1957, 36, № 4, 447—468 (англ.)

На эксперим. материале рассмотрены вопросы, связанные с перемешиванием калориметрич. жидкости и вычислением поправки на теплообмен. Для достижения теплового равновесия в калориметре при коротком главном периоде наиболее целесообразно применение широких однолопастных мешалок с малым числом оборотов, обеспечивающих хорошее перемешивание жидкости при небольшой теплоте перемешивания. Рассмотрены факторы, влияющие на точность расчета поправки на теплообмен, особенно испарение калориметрич. жидкости и конвекция. Даны рекомендации для снижения теплообмена, происходящего не по закону Ньютона. Описаны методы контроля теплообмена, обусловленного испарением калориметрич. жидкости. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 38126.

В. Колесов

31663. **Гетероазеотропные двойные системы. III. Руды ($A, H_i$) систем, образованных регулярными растворами. Стецкий** (Heteroazeotropic binary systems. III. Series of ($A, H_i$) sustems formed by regular solutions. Stecki J.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 2, 161—169 XV (англ.; рез. русск.)

В приближении регулярных р-ров обсуждена предложенная ранее (часть II см. РЖХим, 1958, 3769) идеальная схема для изобар $T$ ($T$ — т-ра кип.) — состав ряда двойных систем с расслоением в жидкой фазе и верхней крит. т-рой, образованных компонентом A с компонентами-гомологами $H_i$. Для упрощения предположено, что величина $w_{A,H_i}$ в ур-ниях $RT \log f_A = w_{A,H_i} x_{H_i}^2$, $RT \log f_{H_i} = w_{A,H_i} x_A^2$ ($f_A$ и $f_{H_i}$ — коэф. активности, $x_{H_i}$ и $x_A$ — мольные доли), характеризующая данную двойную систему, одинакова для всех систем ($A, H_i$) и не зависит от т-ры. Принято также, что $p_i^0/P = \exp[(\Delta S/R)(1 - T_i/T)]$ ($p_i^0$ — давление пара $i$-го компонента в индивидуальном состоянии, $P$ — общее давление пара насыщ. р-ра при т-ре $T$) и что все энтропии испарения $\Delta S$ равны между собой. Выведены возможные типы диаграмм равновесия $T$ — состав для случая $0 < T_A \leqslant T_c$ ($T_c$ — крит. т-ра смешения) и $0 \leqslant T_{H_i} \leqslant \infty$. Получена зависимость состава гетероазеотропа $y$ от гетероазеотропного понижения $T_A - T$ и активности $a$ в насыщ. р-ре: $1 - y = \exp[-(\Delta S/RT) \times (T_A - T)]\, a\,(x^*, T)$ ($x^*$ — растворимость). Если для одного из компонентов $T_{(кип.)} < T_c$, то отсутствие пересечения изобары кипения с областью расслоения маловероятно.

Ю. Кесслер

31664. **Изучение кривых критических температур смесей. I. Азеотропный предел. II. Двойные и тройные системы из уксусной кислоты, пиридина и *н*-парафинов. III. Влияние изменений объема при смешивании. Кренглевский** (Studies on the critical temperature curves of mixtures. I. The azeotropic

range. II. The binary and ternary systems of acetic acid-pyridine-*n*-paraffins. III. The effect of volume changes by mixing. Kreglewski A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 3, 323—327, XXVI; 329—333, XXVII; № 4, 431—436, XXXIV (англ.; рез. русск.)

*I*. Ур-ния Малесинского (РЖХим, 1957, 76583), связывающие азеотропный предел с азеотропными понижениями, выведены из ур-ний для кривых крит. т-р. Если кривые крит. т-р систем $(i, j)$ и $(j, k)$ известны, то кривая системы $(i, k)$ также определена. Отмечено большое влияние, которое оказывают изменения объема при смешивании. А. Золотаревский

*II*. Изучены кривые и поверхности крит. т-р двойных и тройных смесей уксусной к-ты (I) с гексаном, октаном (II), деканом (III) и додеканом (IV) и пиридина с I + II, I + III и I + IV. Для двойных смесей сопоставлены величины азеотропного предела, вычисленного из крит. т-р и экспериментально найденного при атмосферном давлении. Крит. кривые и поверхности сопоставлены с изобарными кривыми и поверхностями т-р кипения при атмосферном давлении. Ю. Кесслер

*III*. Выведено ур-ние кривой $(T, x)$ крит. т-ры смеси $T^cV^c = T_1^cV_1^cx_1^2 + 2\theta_{12}V_1^cV_2^cx_1x_2 + T_2^cV_2^cx_2^2$, где $T$ и $V$ — крит. т-ры и мол. крит. объемы, $x$ — мол. доли, $\theta$ — постоянная, характеризующая отклонение системы от идеального р-ра. Ур-ние для азеотропных пределов трех бинарных систем $1/2\,Z_{12} + 1/2\,Z_{23} = 1/2\,Z_{13}$ (РЖХим, 1957, 76583) выполняется для кривых $(T^c, x)$ даже в случае сильного межмолекулярного взаимодействия (водородная связь) при условии учета влияния изменений объема при смешивании компонентов. Вычислены кривые $(T^c, x)$ для бинарных смесей $CO_2$-$N_2O$, $N_2O$-$C_2H_6$, $CO_2$-$C_2H_6$, $H_2S$-$CO_2$, $H_2S$-$C_2H_6$. А. Золотаревски

31665. **Равновесие жидкость — пар бинарных систем. Уравнения для коэффициентов активности. Брату** (Echilibrul lichid — vappori al sistemelor binare ecuaţie rentru coeficienţii de activitate. Bratu Em. A.), Bul. Inst. politehn. Bucureşti, 1956, 18, № 1-2, 17—34 (рум.; рез. русск., франц.)

Выведено ур-ние Ван-Лаара из выражения для разности энергий ближайших соседей в чистой жидкости и двойном р-ре, которая считается равной избыточной свободной энергии. Полагая, что распределение флуктуаций конц-ии следует закону распределения Гаусса, автор получил выражения для коэф. активности с четырьмя константами. Эти выражения удовлетворяют ур-нию Гиббса — Дюгема. На примере системы метилэтилкетон — *н*-гептан показано, что полученные ур-ния лучше описывают эксперим. данные, чем ур-ния Ван-Лаара; автор рассматривает это как подтверждение гипотезы флуктуаций конц-ии. Резюме автора

31666. **Природа азеотропа метиловый спирт — борнометиловый эфир. Талли, Кристофер** (Nature of the methanol-methyl borate azeotrope. Tully Thomas J., Christopher Phoebus M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1578—1579 (англ.)

Состав азеотропа в системе $CH_3OH$ — $(CH_3O)_3B$ близок к эквимолекулярному. Для выяснения природы азеотропа определены мол. вес азеотропа, содержание бора в твердой фазе, образующейся при вымораживании смеси, и мол. рефракция. Найдено, что мол. вес приблизительно равен среднему арифметич. значению, содержание В не отвечает составу соединения 1 : 1, рефракция близка к аддитивной. Отмечено, что р-ция смеси кислая. По мнению авторов, азеотроп является смесью исходных компонентов с небольшим содержанием $(CH_3O)_4BH$. Ю. Кесслер

31667. **Азеотропные депрессии как функция состава серий трехкомпонентных положительных азеотропов. Свентославский В., Малесинский В.**, Бюл. Польской АН, 1956, отд. 3, 4, № 10, 685—692

На основании выведенного ранее (РЖХим, 1957, 76584) ур-ния получена ф-ла, связывающая т-ры кипения серий трехкомпонентных азеотропов с их составом: $T_{AZ}^{(2,3)} - T_{AZ}^{(1_i,2,3)} = Z_{d_{21}} x_{1_i}^2$, где $T_{AZ}^{(2,3)}$ и $T_{AZ}^{(1_i,1,3)}$ — точки кипения двухкомпонентных (2,3) и трехкомпонентных (1,2,3) азеотропов, образованных из представителей $1_i'$ насыщ. углеводородов гомологич. ряда; $Z_{d_{21}}$ — нижняя часть азеотропного предела главного компонента 2 по отношению к ряду $1_i$; $x_{1_i}$ — мол. доля $1_i$ в азеотропе $(1_i,2,3)$. Ф-ла проверена по эксперим. данным для систем, состоящих из бензола, метанола (изобутанола, изопропанола) и ряда алифатич. углеводородов. С. Бык

31668. **Применение правила о линейности функций при расчетах азеотропных систем. Пиларж** (Použití pravidla o lineárnosti chemicko-inženýrských funkcí při výpočtech azeotropních soustav. Pilař Antonín), Chem. průmysl, 1957, 7, № 2, 75—77 (чешск.)

Высказаны соображения о методах графич. определения давления паров и скрытых теплот испарения двух- и трехкомпонентных азеотропных смесей. Е. Стефановский

31669. **Некоторые данные о сжимаемости 1,2-дихлор-1,1-дифторэтана. Дивайни, Фелсинг** (Some compressibility relations of 1,2-dichloro-1,1-difluoroethane. Deyiney Marvin Lee, Jr, Felsing W. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4915—4917 (англ.)

Измерены давление пара и сжимаемость $CH_2ClCF_2Cl$ (I) в аппаратуре, описанной ранее (Kelso E. A., Felsing W. A., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 3132). Приведены таблица и график изотерм сжимаемости жидкого I в интервале 80—225° в координатах $P$ (*ат*) — $v$ (*мл/г*). Эксперим. данные о давлении пара I в интервале 110—220°, приведенные в таблице, с максим. отклонением 0,3% подчиняются ур-нию $\lg p\,(ат) = 4{,}3609386 - 1409{,}0428/(t + 273{,}16) + 0{,}000244348\,(t + 273{,}16)$, где $t$ — в °C. Вычислена крит. т-ра *I*, равная 222,0°. А. Золотаревский

31670. **Давление паров растворов в азотной кислоте. Часть II. Поведение веществ, растворенных в азотной кислоте. Ллойд, Уайатт** (The vapour pressures of nitric acid solutions. Part II. The behaviour of solutes in nitric acid. Lloyd L., Wyatt P. A. H.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4268—4274 (англ.)

Методом, описанным ранее (часть I, РЖХим, 1956, 42598), измерены давления паров р-ров $NH_4NO_3$ (I), $NaNO_3$ (II), $H_3PO_4$ (III), $KH_2PO_4$ (IV), $H_2SO_4$ (V), $K_2SO_4$ (VI), $HClO_4$ (VII), $NH_4ClO_4$ (VIII), $CH_3COOH$ (IX), $H_3BO_3$ (X), $(CH_3CO)_2O$ (XI), $CH_3COONO_2$ (XII) при 0° и $KNO_3$ (XIII) при 0,10 и 20° в чистой (100%) $HNO_3$. Из графика $p = f(m_2/m_1)$ ($p$ — давление пара, $m_2$ и $m_1$ — числа молей растворенного в-ва и р-рителя) определена растворимость I, II, IV, VI, VIII, X и $N_2O_5$ при 0° и XIII при 0°, 10 и 20°. В паровой фазе над р-рами I—IX и XIII не обнаружены $H_2O$ и $N_2O_5$. В парах над р-рами X содержится $H_2O$, а над р-рами XI и XII — $N_2O_5$. В предположении, что р-ры подчиняются закону Рауля, из графика $x/(1 - x) = (1/\nu)(m_1/m_2) - s/\nu$ ($x$ — мольная доля $HNO_3$ в р-ре, $\nu$ — число частиц, образуемых в р-ре одной молекулой растворенного в-ва, $s$ — число сольватации) определены $v$, принимая $v = 2$ для I и XIII. Определена конц-ия продуктов диссоциации чистой $HNO_3$ при 0°, 10 и 20°. Кратко обсуждено взаимодействие III — VI и IX — XII с $HNO_3$. Ю. Кесслер

31671. **Законы Линдемана и Грюнэйзена. Гилварри** (The Lindemann and Grüneisen laws. Gilvarry J. J.), Phys. Rev., 1956, 102, № 2, 308—316 (англ.)

В теории Линдемана (Lindeman F. A., Physik Z. 1910, 11, 69) предполагается, что в точке плавления атомы кристалла, совершающие гармонич. колебания, соприкасаются с соседними атомами, так что плавление наступает тогда, когда ампитуда $u$ колебаний атомов равна половине расстояния $r$ между ближайшими соседями. Автор изменяет эту предпосылку предположением $\langle u^2 \rangle_{пл} = \rho^2 r_{пл}$, где ломаные скобки означают усреднение, а $\rho$ — дробь. Используя теорию рассеяния рентгеновских лучей кристаллом (Waller J., Z. Physik., 1923, 51, 213), автор получает ур-ние: $Q_{(пл.)} RT_{(пл.)} = \Omega x_{(пл.)} V_{(пл.)}$, (1) связывающее величины, характеризующие изотропный одноатомный кристалл в точке плавления. Здесь $Q(x) = \Phi(x) + x/4$, $\Phi(x) = x^{-1} \times \times \int_0^x y(e^y - 1)^{-1}\, dy$ — функция Дебая, $x = h\nu / kT$, $\Omega = (s_{(пл.)} / c)^2$, $s_{(пл.)} = [{}^3/_2 (1 + \sigma_{(пл.)})]^{1/2} \{{}^9/_4 \pi / [2(1 - \sigma_{(пл.)})]^{-3/2} + 2[1 - 2\sigma_{(пл.)}]^{-3/2}\}^{1/3}$, $c = 3^{1/2} (2^{7/6} \pi \rho)^{-1}$, $\sigma_{(пл.)}$ — отношение Пуассона в точке плавления, $\varkappa_{(пл.)}$ — объемная упругость (сопротивление сжатию). При $x_{(пл.)} \ll 1$ или $x_{(пл.)} \sim 1$ ур-ние (1) формально аналогично ур-нию состояния идеального газа $RT_{(пл.)} = \Omega x_{(пл.)} V_{(пл.)}$. Ур-ние (1) в сочетании с ур-нием состояния $P = f(V, T)$ твердого тела дает зависимость $T_{(пл.)}$ от уд. объема $V$. Изложенные представления использованы вместе с ур-нием Клапейрона для получения ф-лы: $\gamma_{(пл.)} = ({}^2/_3)(2 - O_{(пл.)} / Q_{(пл.)})^{-1} + [(1 - O_{(пл.)} / Q_{(пл.)})/(2 - O_{(пл.)}/Q_{(пл.)})] (q\varkappa_{(пл.)} \Delta V / L]$. Здесь $\gamma = -d \ln \nu / d \ln V$ — константа Грюнэйзена (предполагается, что дебаевская частота зависит только от объема), $O_{(пл.)} = -\Phi(x_{(пл.)}) + x_{(пл.)} (\exp x_{(пл.)} - 1)^{-1} + x/4$, $L$ — теплота плавления, $\Delta V$ — изменение объема при плавлении, $\alpha$ — объемный коэф. термич. расширения. При $x_{(пл.)} \ll 1$ или $x_{(пл.)} \sim 1$ $\gamma_{(пл.)} = {}^1/_3 + ({}^1/_2)(qR / \Omega) \times \times (T_{(пл.)} \Delta V / LV_{(пл.)}$ при этом $q = 1 + \gamma_{пл} C_{V(пл)} T_{(пл.)} \times \times \Delta V / LV_{(пл.)}$ ($C_V$ — теплоемкость). Написанные соотношения выражают связь между законами Линдемана и Грюнэйзена (Gruneisen E., Ann. Physik., 1912, 39, 258) являются обобщением последнего и позволяют оценить наклон и кривизну кривой плавления как функцию $\gamma_{(пл.)}$. При $\gamma > {}^1/_3$, $x_{(пл.)} \ll 1$ кривая плавления нормальна в смысле Бриджмена (Brigmann P. W., Revs. Mod. Phys., 1935, 7, 1). Ур-ние наклона кривой имеет вид: $dT_{(пл.)} / dP_{(пл.)} = 2(\gamma_{(пл.)} - {}^1/_3) T_{(пл.)} / q\varkappa_{(пл.)}$. Эксперим. данные для 14 элементов хорошо согласуются с вычисленной константой Грюнэйзена; для Ga, Bi и Sb теория не согласуется с опытом. Е. Бабенков

31672. **Закон Грюнэйзена и кривая плавления при высоких давлениях. Гилварри** (Grüneisen's law and the fusion courve at high pressure. Gilvarry J. J.), Phys. Rev., 1956, 102, № 2, 317—325 (англ.)

Используя результаты своих работ (РЖХим, 1955, 48240, 48241; 1956, 42260; см. пред. реф., там же см. обозначения), автор рассчитывает для высоких давлений поправку $\gamma_{(эл.)}$ к закону Грюнэйзена, обусловленную электронами, а также часть $\gamma_{(реш.)}$, связанную с решеткой. Давление решетки считается пренебрежимо малым; предполагается, что поведение электронов описывается статистич. моделью Томаса — Ферми для твердого тела. Соответствующие вклады в константу Грюнэйзена даются ф-лами: $\gamma_{(реш.)} = ({}^1/_6)(3\varepsilon_0 - 1 - 3d \ln \varepsilon_0 / d \ln \nu)$, где $\varepsilon_0 = ({}^5/_6)(1 - d \ln \Phi_b / d \ln x_b)$ и $\gamma_{(эл.)} = {}^1/_3 - \omega / (\sigma + 2\tau + 3\omega)$. Для т-р $T_1 \ll T \ll T_0$ получена ф-ла $\varkappa\alpha = \varepsilon_0 p\alpha_{(эл.)} = \gamma_{(эл.)} C_{V(эл.)}$; здесь $T_0$ — т-ра. определяющаяся из ур-ния: $Z^{-4/3} kT_0 / \varepsilon = 4({}^2/_9 \pi^2) \Phi_b / x_b$ ($\varepsilon$ — энергия в атомных единицах, $Z$ — атомный номер.), так что при $T \ll T_0$ применима модель Томаса — Ферми для т-ры абс. нуля, а $T_1$ — т-ра, удовлетворяющая условию $C_{V(эл.)} \gg C_{V(реш.)}$, при $T \gg T_1$; она определяется из требования $Z^{-4/3} kT_1/\varepsilon = (48/\pi^2)({}^2/_9 \pi^2)^{1/3} / [(\sigma + 2\tau + 3\omega) x_b^{1/3} \Phi_b^{5/3}]$. В предположении, что величина $\rho$ при высоких давлениях имеет то же значение, что и при низких, и что отношение Пуассона не зависит от т-ры и давления, получено следующее ур-ние для кривой плавления $kT_{(пл.)} = ({}^2/_3) \Omega Z \eta' [1 + (\pi^2 / 27)(\Omega Z)^2 + (37\pi^4 / 3645)(\Omega Z)^4 + \ldots$ Здесь $\Omega = [2^{7/6} \pi s_{(пл.)} (\sigma_{(пл.)}) \times \rho / 3^{1/2}]^2$. Показано, что метод температурных возмущений для модели Томаса — Ферми применим для расчета кривой плавления всюду за исключением области больших атомных номеров и для сравнителяно не очень больших отношений Пуассона. За исключением этой области кривая плавления нормальна в смысле Бриджмена, но не согласуется с высказывавшимися ранее предположениями (Tamman G., Kristallisieren und Schmelzen, Verlag von J. A. Barth, Leipzig, 1903, 90; Aggregatzustände, Verlag von L. Voss, Leipzig, 1923, 94; Schames L., Ann. Phys., 1912, 38, 830; 1912, 29, 887). Для щел. элементов кривая плавления согласуется с опытами и предположениями Бриджмена. Даны оценки величин связанных с решеткой, в частности, давления. Е. Бабенков

31673. **Уравнение кривой плавления. Гилварри** (Equation of the fusion curve. Gilvarry J. J.), Phys. Rev., 1956, 102, № 2, 325—331 (англ.)

Обобщенный закон Линдемана, сформулированный автором ранее (см. пред. реф., там же см. обозначения), вместе с ур-нием состояния твердого тела (Murnaghan F. D. Finite deformation of an elastic solid. New-York, John Wiley aud Sons, Inc. 1951, 70]: $P = (\varkappa_0 / \eta)[(V_0 / V)^\eta - 1]$, где индексом нуль отмечены нормальные величины, позволяет получить приведенное ур-ние плавления. Получены след. соотношения: $\varkappa_{(пл.)} / \varkappa_{(пл.),0} = (T_{(пл.)} / T_{(пл.),0})^b$, где $b = \eta / (\eta - 1)$; $(L / \Delta V) / a = (V_{(пл.),0} / V_{(пл.)})^{\eta + \mu}$, где $a = q_0 \varkappa_{(пл.),0} / 2 \times (\gamma_{(пл.),0} - {}^1/_3)$, и $\mu = d \ln (\gamma_{(пл.)} - {}^1/_3)$ Кроме того, показано, что $(\gamma_{(пл.)} - {}^1/_3)/(\gamma_{(пл.),0} - {}^1/_3) = (V_{(пл.)} / V_{(пл.),0})^\mu = T_{(пл.),0} / T_{(пл.)})^\beta$, где $\beta = \mu / (\eta - 2)$, так что $(L/\Delta V)/a = (T_{(пл.)} / T_{(пл.);0})^B$ при $B = b + \beta = (\eta + \mu) / (\eta - 1)$. У начала кривой плавления в небольшой области давлений $\eta_0 = 2\gamma_{(пл.),0} + {}^1/_3$ и соответственно упрощаются написанные выше соотношения: $\varkappa_{(пл.)} = \varkappa_{(пл.)0} \times$

$$\times (V_{(пл.),0} / V_{(пл.)})^{2\gamma_{(пл.),0} + 1/3}, \quad T_{(пл.),0} = (V_{(пл.),0} / V_{(пл.)})^{2(\gamma_{(пл.),0} - 1/3)} \text{ и } \varkappa_{(пл.)} = \varkappa_{(пл.),0} (T_{(пл.)} / T_{(пл.)0})^{b'} \text{ при } b' = (6\gamma_{(пл.),0} + 1) / [2(3\gamma_{(пл.),0} - 1)].$$

Результаты связаны с предположением Грюнэйзена о том, что дебаевская частота есть степенная функция только объема. Из излагаемой теории, как показано, непосредственно вытекает ур-ние Симона $P_{(пл.)} - P_{(пл.),0} = (a / B)[(T_{(пл.)} [(T_{(пл.),0})^B - 1.]$ Вычисленные значения показателя степени при $T$ в этом ур-нии количественно согласуются с данными Бриджмена для щел. металлов. См. также РЖФиз, 1957, 3429. Е. Бабенков

31674. **Амплитуды тепловых колебаний при плавлении. Гилварри** (Amplitudes of thermal vibration at fusion. Gilvarry J. J.), Phys. Rev., 1956, 103, № 6, 1700—1704 (англ.)

На основе предыдущей работы автора (см. пред. реф.) определены сравнительно точные значения констанны Линдемана для металлов: Na и Fe (объемноцентр. куб. решетка) Pb, Al, Ag, Cu, Ni и Pt (гранецентр. куб. решетка), Zn и Mg (гексагон. решетка); приведены также значения коэф. Пуассона для этих металлов при т-ре плавления и при нормальной т-ре. По развитому в предыдущей работе методу, исходя из данных по рассеянию рентгеновских лучей и используя взятые из литературы значения упругих констант, вычислены (для Al и Cu) крит. отношения $\varrho = \bar{u}/r_m$, где $\bar{u}$ — среднеквадратичные амплитуды тепловых колебаний, $r_m$ — расстояние между ближайшими соседними атомами при плавлении. Эти значения $\varrho$ хорошо согласуются со значениями $\varrho$ полученными из данных по плавлению (по закону Линдемана). Усредненные $\varrho$ для исследованных типов решеток (объемноцентр., гранецентр. и гексагон.) равны соответственно 0,13; 0,11 и 0,09, в хорошем согласии со значением 0,10, даваемым Грюнайзеном. Из сравнительно точных значений константы Линдемана для Pb и Al следует, что $\varrho$ не может быть строго одинаковым для разных элементов с решеткой одинакового типа; однако введение усредненного $\varrho$ является хорошим приближением для элементов с гранецентр. куб. решеткой.

В. Урбах

31675. **Изменение амплитуды тепловых колебаний вдоль кривой плавления. Гилварри** (Variation of the amplitude of thermal vibration on the fusion curve. Gilvarry J. J.), Phys. Rev., 1956, 104, № 4, 908—913 (англ.)

Уточняются развитые ранее автором (см. пред. реф.) представления, что при определенных предположениях из теории Дебая — Валлера для температурной зависимости интенсивности брэгговского отражения рентгеновских лучей в твердых телах можно получить соотношение Линдемана, связывающее т-ру плавления с отношением среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний к постоянной решетки. В частности, уточняется определение константы Грюнайзена. Соотношение Линдемана расчетом проверено для 16 в-в. Получены удовлетворительные результаты.

В. Н. Ж.

31676. **К вопросу о силах, действующих в решетках из органических молекул. Пирш** (Beitrag zur Frage der Gitterkräfte organischer Moleküle. Pirsch J.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 992—1004 (нем.; рез. англ., франц.)

Пользуясь некоторыми критериями и учитывая форму органич. молекул, можно получить зависимость между т-рой плавления $T_e$ и мол. теплотой плавления $\Delta H$ органич. соединений. Для каждого класса соединений, характеризующегося определенной пространственной формой (для сферич. молекул — ациклические и циклические, различаемые по числу циклов), выполняется зависимость $\Delta H_E = k\,(T_e - a)$, где $k$ и $a$ — константы, характерные для каждого пространственного типа (для сферич. молекул типа (2,1,2)-гептана, включая группу камфоры, и типа (2,2,2)-октана, исключая углеводороды). Константы $k$ и $a$ составляют соответственно 8,1 и 260; для производных $\alpha$-дициклопентадиена $k$=7,7, $a$=282). Энтропия плавления $S_e$ для органич. соединений возрастает с увеличением т-ры плавления и для сферич. молекул стремится к значению энтропии плавления благородных газов. Для сферич. молекул, с повышением т-ры плавления, мол. депрессия, приведенная к мол. в. 100, 100 $E_g/M$ ($M$ — мол. вес р-рителя), имеет постоянное значение для дискообразных молекул (ароматич. соединения) и возрастает с повышением $T_e$. Указанная зависимость может быть использована для определения теплоты полиморфных превращений вблизи точки плавления.

Т. Леви

31677. **К термодинамической теории сегнетоэлектрических свойств титаната бария. Холоденко Л. П.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, 31, № 2, 244—253 (рез. англ.)

Вопрос о характере фазового перехода из несегнетоэлектрич. фазы в сегнетоэлектрическую подвергнут колич. рассмотрению, а также дан критич. анализ опубликованных работ. Вычислен сдвиг точки превращения в присутствии электрич. поля (в случае фазового перехода 1-го рода). Для $BaTiO_3$ точка превращения смещается полем в сторону высоких т-р. Вычислен скачок диэлектрич. восприимчивости $\varkappa$, который оказывается уменьшенным в присутствии поля. В случае фазового перехода 2-го рода найдена зависимость $\varkappa$ от $E$ и $T$. При фиксированной т-ре $\varkappa$ убывает с ростом $E$. Наложение поля смещает точку максимума $\varkappa$ в область высоких т-р ($\sim E^{2/3}$); $\varkappa$(макс.) $\sim E^{-2/3}$. Показано, что при переходе 2-го рода должен существовать «индуцированный пьезоэффект», а также обратный эффект. Вычислены «индуцированные пьезомодули».

Ю. Ч.

31678. **Влияние электрического поля на фазовый переход в сульфате аммония. Камиёси** (Effect of electric field on the phase transition of ammonium sulfate. Kamiyoshi Kan-Ichi), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 1, 218—219 (англ.)

Фазовый переход в $(NH_4)_2SO_4$, наблюдающийся по пику диэлектрич. проницаемости $\varepsilon$, измеренной при частоте 6 *Мгц*, в отсутствие смещающего постоянного электрич. поля происходит при —36°. Измерения проводились на пластине, вырезанной из монокристалла в плоскости [110]. При наложении постоянного поля по направлению [110] т-ра фазового перехода смещалась; знак смещения зависел от направления поля. Величина и знак смещения температуры фазового перехода зависит от предыдущей обработки образца. Наложение постоянного поля вдоль оси $c$ не смещает т-ры фазового перехода. Наложение постоянного поля поперек образца может в некоторой степени подавлять либо ускорять фазовый переход, о чем свидетельствуют форма и высота пиков на кривых $\varepsilon = f(t)$.

И. Рез

31679. **Изучение фазовых переходов в безводном стеарате натрия методом ядерного магнитного резонанса. Грант, Хеджкок, Дьюнелл** (Nuclear magnetic resonance study of phase transitions in anhydrous sodium stearate. Grant R. F., Hedgecock N., Dunell B. A.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 10, 1514—1517 (англ.)

Исследовано ядерное магнитное резонансное поглощение стеарата натрия (I) в интервале 20—200°. Откладывая ширину линии поглощения (в гауссах) в функции т-ры, авторы нашли четко выраженные изломы при 114, 130 и 165°, соответствующие фазовым переходам в I. Результаты хорошо согласуются с литературными данными, полученными другими методами.

Ю. Кесслер

31680. **Твердый метан. Фазовые переходы под давлением. Стивенсон** (Solid methane — changes in phase under pressure. Stevenson Richard), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 656—658 (англ.)

Методом смещения поршня исследована $p-T$ диаграмма метана в интервале т-р 4—70° К и давлений до 10 000 *атм*. У $CH_3D$ и $CD_4$ при атмосферном давлении наблюдаются два перехода $\alpha - \beta$ и $\beta - \gamma$, у $CH_4$ — только один переход $\alpha$—$\beta$; переход $\beta$—$\gamma$ происходит только под давлением. Ниже 18° К давление этого пе-

рехода почти постоянно и стремится к 900 *атм* при абс. нуле. Это единственный известный до сих пор случай, когда замена изотопа вызывает такое существенное изменение параметров перехода. Кроме того, ниже 30° К и выше 2000 *атм* найден переход из γ-фазы в новую δ-фазу. А. Лихтер

31681. **Фазовая диаграмма церия. Лихтер А. И., Рябинин Ю. Н., Верещагин Л. Ф.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 33, № 3, 610—613

В установке для измерения объемных изменений методом смещения поршня пьезометр окружен латунным сосудом, в который помещается охлаждающая либо нагревающая жидкость. Проведены измерения давления перехода в церии при т-рах от —185 до +100°. *p—T* диаграмма для церия представляет собою прямую линию с наклоном 43 *атм/град* и пересекает ось т-р около —150°, т. е. в области, где наблюдается переход в церии при атмосферном давлении. Показано, что этот низкотемпературный переход и переход, наблюденный Бриджменом около 7000 *атм* при комнатной т-ре, идентичны. Теплота перехода 0,023 *эв*.

А. Лихтер

31682. **α → β-Превращение кварца. Силверман** (α → β Transformation of quartz. Silvermann S. M.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 5, 1081 (англ.)

Предположено, что более быстрое, чем это можно ожидать, возрастание теплоемкости кварца в области т-р, начинающейся примерно на 120° ниже т-ры превращения, связано с переходом небольшого кол-ва атомов в положения, соответствующие решетке β-кварца. Рассматривая такие атомы как дефекты решетки и применяя теорию переходов порядок — беспорядок, автор получил выражение для избыточной теплоемкости $\Delta c_p$: $\lg (T^2 \Delta c_p) = \lg (AW_0^2 / R) - W_0 / RT$ (1) ($T$ — т-ра, $A$ — постоянная, $W_0$ — разность энергий полностью упорядоченного и полностью разупорядоченного состояний, $R$ — газовая постоянная). $\Delta c_p$ была рассчитана в интервале т-р 459 — 548° на основе данных Мозера (Moser H., Physik. Z., 1936, 37, 737) и экстраполяцией по ур-нию $c_p = 0{,}1658 + 1{,}52 \cdot 10^{-4} T$, описывающему эти данные в интервале т-р 290—430°. График $\lg (T^2 \Delta c_p) = f(1/T)$ является прямой. От 548 до 573° (т-ра превращения) $\Delta c_p$ растет более быстро, чем это следует из ур-ния (1), что указывает на то, что число дефектов решетки становится значительным. При 547,5° число дефектов составляет 0,0025%. Из графика найдено $W_0 = 32{,}2$ *ккал/моль*. Ю. Кесслер

31683. **Калориметрическое исследование α ⇄ β превращения кристобалита. Криземент, Шедлер, Трёмель, Обст** (Kalorimetrische Untersuchungen zur α ⇄ β-Umwandlung des Cristobalits. Krisement Otto, Schädler Hanna, Trömel Gerhard, Obst Karl-Heinz), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 9, 523—530 (нем.)

Исследовано α ⇄ β-превращение спектрально чистого порошка кристобалита (I) с диаметром зерен < 60 μ. Кристаллизация I в форме β осуществлялась путем обжига осажденного геля $SiO_2$ в течение 10 — 240 час. при 1400°, или 1 — 240 час. при 1600° с последующим охлаждением до комнатной т-ры. α ⇄ β-Превращение I исследовано в микрокалориметре. Ход α ⇄ β-превращения I зависит только от т-ры, но не от длительности нагревания. При превращении наблюдается температурный гистерезис с интервалом 27,2 — 35,8°, величина которого несколько расширяется при повышении т-ры кристаллизации I. Кривые кол-ва превращенного I описываются функциями Гаусса, не зависящими от т-ры обжига I. Вероятной причиной гистерезиса является адиабатич., а не изотермич. течение процесса α ⇄ β-превращения I. С. Г.

31684. **Сжимаемость и твердые фазы $CO_2$, $CS_2$, COS, $O_2$ и CO. Стивенсон** (Compressions and solid phases of $CO_2$, $CS_2$, COS, $O_2$, and CO. Stevenson Richard), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 673—675 (англ.)

Методом смещения поршня исследованы объемные изменения в $CO_2$, $CS_2$, COS, $O_2$ и CO при низких т-рах и давлениях до 10 000 *атм*. У $CO_2$ и $CS_2$ фазовых переходов не найдено и приводятся только данные по сжимаемости. У COS найден фазовый переход ниже 100° К при давлениях выше 3000 *атм*. Для $O_2$ определена диаграмма *p—T* для обоих фазовых переходов и найдено, что при атмосферном давлении скачок объема составляет для перехода α—β при 27,7° К 0,117 *мл/моль*, а для перехода β—γ при 43,8° 0,759 *мл/моль*. Такой большой скачок объема заставляет предположить, что переход β—γ есть обычный полиморфный переход, а не переход от порядка к беспорядку. Для CO определена *p—T*-диаграмма для перехода α—β; новой фазы, соответствующей найденной Суэнсоном для азота (РЖХим, 1957, 3716), под давлением не найдено. А. Лихтер

31685. **Экспериментальные данные о фазовом переходе δγ-$Na_2SO_4$ в δ-$Na_2SO_4$. Хлапова А. М.,** Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 11, 2561—2566

Термографически и рентгенографически исследован фазовый переход γ→δ-$Na_2SO_4$ (I). На термограммах переплавленного I имеются 2 эндотермич. эффекта: при 240° (полиморфное превращение) и 884° (плавление). На термограмме, полученной с отожженного при 120° в течение 267 час. I, имеются еще 2 пика: 1) при 200° отвечает превращению α → β-I; 2) между 520 и 600° отвечает, по-видимому, γ → δ-переходу. На рентгенограммах порошков, полученных при 450, 500 и 540°, отражены обе модификации, причем колич. соотношение этих фаз менялось в зависимости от т-ры. Периоды ячейки менялись: *a* от 5,390 до 8,253, *c* 7,305—9,573 kX. Фазовый переход I является моновариантным процессом, наблюдаемым при фазовых превращениях 2-го рода. О. Г.

31686. **Структурные и фазовые переходы в сегнетоэлектрических ниобатах натрия и кадмия. Льюис, Уайт** (Structure and phase transitions of ferroelectric sodium-cadmium niobates. Lewis B., White E. A. D.), J. Electronics, 1956, 1, № 6, 646—664 (англ.)

Более подробное изложение ранее опубликованных результатов (РЖХим, 1956, 64310). И. Ижак

31687. **Мезоморфное поведение эфиров жирных кислот и холестерина. Грей** (The mesomorphic behaviour of the fatty esters of cholesterol. Gray G. W.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3733—3739 (англ.)

Синтезированы 14 сложных эфиров (I) и определены их т-ры плавления и т-ры мезоморфных переходов. Полученные данные сравнены с литературными, разница обсуждена с точки зрения чистоты в-в и метода определения точек переходов. Рассмотрено число фаз у I, которое отличается от числа, найденного ранее (РЖХим, 1955, 9792; 1956, 78565; 1957, 11164). Расхождение обсуждается. Делается вывод, что холестериновая фаза скорее смектического, чем нематического типа, хотя ее можно рассматривать как индивидуальную фазу. Резюме автора

31688. **Мезоморфизм и химическое строение. Часть IX. Получение и мезоморфные свойства 7-*н*-алкокси-флуорен- и флуоренон-2-карбоновых кислот и их *н*-пропиловых эфиров. Грей, Ибботсон** (Mesomorphism and chemical constitution. Part IX. The preparation and mesomorphic behaviour of the 7-*n*-alkoxyfluorene- und -fluorenone-2-carboxylic acids and their *n*-propyl esters. Gray G. W., Ibbotson A.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3228—3235 (англ.)

Синтезированы 4 *н*-алкильных (гептил — децил)

простых эфира 7-оксифлуорен- и флуоренон-2-карбоновых к-т, а также их сложные *н*-пропиловые эфиры. Как и в случае 4-*н*-алкоксидифенил-4-карбоновых к-т и их *н*-пропиловых эфиров (РЖХим, 1957, 26120), указанные выше флуореновые производные мезоморфны в отличие от флуореноновых производных. Обсуждены сравнительные мезоморфные свойства к-т и эфиров дифенила, флуорена и флуоренона. Найдено согласие между результатами, полученными для этих соединений, и общей тенденцией (РЖХим, 1957, 53905) мезоморфных моно- и дианилов 4-аминодифенила, 2-аминофлуорена и -флуоренона, бензидина и 2,7-диаминофлуорена и -флуоренона. Низкая мезоморфная термич. устойчивость, ожидаемая для флуореноновых к-т и эфиров, а также их высокие точки плавления объясняет отсутствие мезофаз у этих соединений. Данные о мезоморфизме указывают, что в мезоморфных состояниях этих соединений дифенильная кольцевая система является плоской. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 76594. А. Золотаревский

31689. **Изучение линейной скорости кристаллизации систем с тринитротолуолом. Гей, Далби, Ван-Дола** (Studies on the linear crystallization of TNT systems. Gey W. A., Dalbey E. R., Van Dolan R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 1803—1810 (англ.)

Исследовано влияние добавок на линейную скорость кристаллизации (СК) нитротолуолов. Определена СК смесей нитротолуола с более чем 40 ароматич. нитросоединениями. 2,4,6-тринитростильбен и его производные особенно сильно понижали СК. Поведение добавок рассмотрено с точки зрения теории адсорбции; выведены 2 ур-ния изотермы адсорбции: одна относится к обратимым процессам, вторая — к необратимым (для добавок, сильно снижающих СК). Относительная активность изученных соединений рассмотрена с точки зрения их строения. Тринитрофенильная группа всегда понижала СК. Этиленовый мостик в молекуле оказывал более сильное действие, чем другие ее звенья. Резюме авторов

31690. **Исследование линейной скорости кристаллизации систем с тринитротолуолом. Далби, Гей** (Studies on the linear crystallization of nitrotoluene systems. Dalbey E. R., Gey W. A.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 507—509 (англ.)

Продолжая исследование зависимости линейной скорости кристаллизации (ЛСК) нитроароматич. соединений от различных добавок (см. пред. реф.), авторы изучили кристаллизацию 4-нитротолуола, 2,4- и 2,6-динитротолуола (I) и 2,4-динитромезитилена в присутствии различных органич. в-в (антрацен, галоген- и алкилпроизводные 2,4-динитростильбена и др.). Построены кривые ЛСК — мол. доля добавки. Изучена также зависимость ЛСК от т-ры. На примере кристаллизации I в присутствии 2% 2,4,4′-тринитростильбена рентгенографически установлено, что уменьшение ЛСК под влиянием добавки объясняется уменьшением числа растущих кристаллов и увеличением степени их взаимной ориентации. Наибольшее влияние на ЛСК в-ва оказывают добавки, молекулы которых содержат группу атомов, аналогичную соответствующей группе в молекуле в-ва. Адсорбция добавки на растущих кристаллах может иметь в различных случаях различный механизм, и ур-ние Фрейндлиха и преобразованное ур-ние Ленгмюра лишь приближенно описывают наблюдаемые явления. П. Зоркий

31691. **Пересыщение в углеводородных системах. *н*-Пентан в жидкой фазе. Николс, Кармикел, Сейдж** (Supersaturation in hydrocarbon systems. *n*-Pentane in the liquid phase. Nichols W. B., Carmichael L. T., Sage B. H.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 7, 1165—1172 (англ.)

Для изучения перегрева жидких углеводородов использован метод подсчета пузырьков при пересыщении. Выведены ур-ния скорости образования пузырьков на основе рассмотрения вероятности $W$ образования их в интервале времени 0—Θ. Эксперим. данные получены с применением *н*-пентана, имеющего $<1$ мол.% примесей. Подробно описаны методика эксперимента и аппаратура. Результаты представлены в таблицах и на графиках $P$—Θ и $W$—Θ. Показана применимость выведенных ур-ний для характеристики рассматриваемого процесса. Н. Лапидес

31692. **Разделение фаз в четверных регулярных растворах. Харди, Мейеринг** (Phase separation in quaternary regular solutions. Hardy H. K., Meijering J. L.), Philips Res. Repts, 1955, **10**, № 5, 358—400 (англ.)

Для четырехкомпонентной фазы, являющейся регулярным р-ром, поверхность спинодали описывается ур-нием, кубическим относительно $T$. Наибольшее значение на поверхности спинодали соответствует т-ре, при которой поверхность свободной энергии перестает быть во всех направлениях выпуклой книзу при понижении т-ры. Псевдобинарные (регулярные) сечения появляются, если в тетраэдре состава продолжения коннод проходят: *1*) через вершину; *2*) через два противолежащих ребра; *3*) через одно ребро, будучи параллельны одной из граней; *4*) параллельно одному из ребер. Случаи *1* и *2* связаны с появлением крит. точек 2-го порядка, появляющихся на плоскостях $x = {}^1/_2$ и $x + y = {}^1/_2$. Характер этих крит. точек определяется с помощью поверхности спинодали. Если эта поверхность имеет максимум т-ры в трех главных направлениях, то появляется четверная крит. точка. Минимум т-ры в одном направлении соответствует слиянию двух разрывов смешиваемости при понижении т-ры. Минимум т-ры в двух направлениях соответствует слиянию двух областей гомогенности с повышением т-ры. Для данной комбинации шести параметров парного взаимодействия можно установить, будет ли отсутствовать или существовать крит. точка 2-го рода, и указать ее характер; ее координаты количественно связаны с этими параметрами. В данной системе может существовать только одна четверная крит. точка; она должна лежать при т-ре более высокой, чем тройные крит. точки, если они существуют. Выведены условия, при которых тройная крит. т-ра возрастает при добавлении малых кол-в четвертого компонента. Резюме авторов

31693. **Замкнутые области расслоения в тройных и четверных регулярных растворах. Мейеринг, Харди** (Closed miscibillity gaps in ternary and quaternary regular alloy solutions. Meijering J. L., Hardy H. K.), Acta metallurgica, 1956, **4**, № 3, 249—256 (англ.; рез. франц., нем.)

Обсуждается в рамках приближения регулярных р-ров форма поверхностей расслоения и положение соответствующих крит. точек в тройных системах; свободная энергия смешения представлена в форме (Meijering J. L., Philips Res. Rep., 1950, 5, 333; 1951, 6, 183): $F = axy + bxz + cyz + RT(x\ln x + y\ln y + z\ln z)$. В случае четверного регулярного р-ра $F = axy + bxz + cyz + dxw + eyw + fzw + RT(x\ln x + y\ln y + z\ln z + w\ln w)$. Здесь $x$, $y$, $z$, $w$ — мол. доли компонентов, $a$, $b$, $c$, $d$, $e$, $f$ — характеристич. параметры соответствующих двойных систем. Получено ур-ние спинодали и определены положения крит. точек 2-го порядка в зависимости от параметров $a$, $b$... $f$. При наличии четверных крит. точек в соответствующей системе, по-видимому, не должно существовать трехфазного равновесия. Обсуждается влияние 4-го компонента на положение тройной крит. точки в тройной системе. Результаты применены к замкнутым

областям расслоения в жидких сплавах и к гранецентрированным фазам тройных систем Ni—Au—Cu с добавками Co или Ag, Pb—Zn—Ag с добавками Bi или Al, Bi—Zn—Ag с добавками Pb, Al—Mg—Sb с добавками Fe, Bi—Cu—Sb с добавками Al или Zn. См. также РЖХим, 1955, 38021; РЖМет, 1956, 1561; см. пред. реф.

Д. Белащенко

31694. **Новейшие успехи в термодинамике многокомпонентных гетерогенных систем. 1. Дифференциальные уравнения равновесия многофазных и многокомпонентных систем. Берец, Кишш** (Néhány újabb eredmény a többkomponensű heterogén rendszerek termodinamikájában. I. Többfázisú, több-Komponensű rendszerek egyensúlyi lifferenciálegyenlete. Berecz Endre, Kiss István), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 2, 251—267 (венг.)

31695. **Физические свойства сплавов и молекулярная концентрация. Савинцев П. А.**, Ж. техн. физики, 1957, 27, № 6, 1257—1260

Эмпирически установлена (на ограниченном числе примеров) зависимость физ. свойств (ФС) металлов от их мол. конц-ий $\alpha = D/M$ ($D$ — плотность, $M$ — мол. вес кристалла). Установлена (тоже на ограниченном числе примеров) связь ФС сплавов с $\alpha_1 + \alpha_2$ ($\alpha_1$ — мол. конц-ия основного компонента, а $\alpha_2$ — примеси).

В. Аносов

31696. **Некоторые закономерности при образовании аномальных смешанных кристаллов. Киргинцев А. Н.**, Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 10, 2390—2402

Считая, что в случае отсутствия нижней границы смешиваемости (НГС) образуются однородные аномальные смешанные кристаллы (АСК), автор термодинамич. путем вывел ф-лу, связывающую коэф. равновесной кристаллизации с активностью микро- и макроэлементов в их насыщ. р-рах и с конц-ей макроэлемента в маточном р-ре, а также вывел ф-лу для константы Хлопина и коэф. распределения. Для случая образования АСК выведено ур-ние изотермы изоморфного соосаждения, позволяющее объяснить наличие НГС. Коэф. равновесной кристаллизации как для АСК с наличием НГС, так и для АСК без наличия НГС зависит от конц-ии макроэлемента в маточном р-ре. Сравнение с литературными данными качественно или количественно подтверждает полученные соотношения.

Н. Афонский

31697. **О поведении смешанных кристаллов при плавлении и кристаллизации. Кофлер** (Über das Verhalten von Mischkristallen beim Schmelzen und Kristallisieren. Kofler A.), Mikroskopie, 1956, 11, № 5—6, 140—155 (нем.; рез. англ.)

Из анализа результатов своих прежних работ (Chem. Ber., 1952, 85, 447; РЖХим, 1955, 48408; 1956, 53895; 1957, 3727) и литературных данных автор делает вывод, что выравнивание конц-ий в твердой фазе между кривыми солидуса и ликвидуса достигается не только диффузией, как принимается, но также за счет явления периодич. перегруппировки (в некоторых случаях, только и возможного). Последнее препятствует фазовым переходам, имеющим место при кристаллизации или плавлении, в том случае, когда диффузия в твердой фазе недостаточна для выравнивания конц-ий.

Из резюме авторов

31698. **Теоретическое рассмотрение и практические сведения по окисляемости металлов и сплавов в жидком состоянии. Спинеди** (Considerazioni teoriche e riferimenti pratici intorno alla ossidabilità dei metalli e delle leghe allo stato fuso. Spinedi P.), Metallurgia ital., 1957, 49, № 5, 363—370 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Исследована кинетика процессов окисления некоторых легкоплавких металов (Pb, Cd, Sn, Zn) в твердом и главным образом в жидком состояниях. Исследованы также некоторые бинарные системы на основе указанных металлов: эвтектич. типа (Pb—Sn, Pb—Cd, Sn—Cd, Zn—Cd, Zn—Sn), с интерметаллич. соединениями (Cd — Cu) и со сверхрешетками (Cd — Mg) и обсуждены полученные результаты. Обнаружена аналогия между видом кривых концентрационной зависимости окисляемости, с одной стороны, и других физ.-хим. свойств (вязкость, жидкотекучесть) — с другой.

Д. Белащенко

31699. **Очистка с помощью зонального плавления. Хандли** (Purification by zone melting. Handley R.), Industr. Chemist, 1955, 31, № 370, 535—537 (англ.)

Краткое изложение принципов и приложений метода. См. также РЖХим, 1957, 59775

В. Коган

31700. **Избыточные объемы в бинарных жидких смесях из простых молекул. Пул, Стейвли** (Excess volumes in binary liquid mixtures of simple molecules. Pool R. A. H., Staveley L. A. K.), Nature, 1957, 180, № 4595, 1119—1120 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1957, 60073), измерены изменения объема при смешении в жидких смесях $Ar - N_2$ (I) при т-ре тройной точки Ar 83,78° K и $Ar - O_2$ (II) при 83,78 и 90,00° K. Точность метода значительно повышена работой с большими объемами жидкостей и увеличением точности измерений давления. Избыточный объем $V^E$ в *мл/моль* выражается эмпирич. ур-нием: $V^E / x_1 \cdot x_2 = A + B(2x_1 - 1)$, где $x_1$ — мол. доля Ar, $x_2$ — мол. доля $N_2$ или $O_2$, $A$ и $B$ — постоянные. При $x = 0{,}5$ для смесей I $V^E = -0{,}180$ *мл/моль*. Теория «свободного объема» (Prigogine I., Mathot V., J. Chem. Phys., 1952, 20, 249; РЖХим, 1955, 3480; 1956, 15687) дает $V^E > 0$. Теория, основывающаяся на теории соответственных состояний (РЖХим, 1957, 18668, 71212), также дает $V^E > 0$, если за эталон принять Ar, и $V^E = -0{,}29$ или $-0{,}32$ *мл/моль*, если за эталон принять $N_2$. Для смесей II обе теории предсказывают правильный порядок величины $V^E$, если только $r$ (межмолекулярное расстояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии парного взаимодействия) вычислены из 2-го вириального коэф., но не из крит. констант или мол. объемов при температуре опыта.

Ю. Кесслер

31701. **Диаграммы состояния систем Na—Sr и Na—Ba. Реми, Вольфрум, Хазе** (Zustandsdiagramm der Systeme Na/Sr und Na/Ba. Remy H., Wolfrum G., Haase H.-W.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 20, 534—535 (нем.)

Методами термич. анализа исследованы диаграммы плавкости систем Na—Sr (I) и Na—Ba (II). В обеих системах имеет место неограниченная растворимость в жидком состоянии и отсутствует растворимость в твердом состоянии. Система I простого эвтектич. типа, координаты эвтектики: 92,5° 3,2 ат. % Sr. В системе II обнаружены соединения $Na_{12}Ba$, $Na_6Ba$ и $NaBa$ эвтектич. т-ры 85, 77, 58 и 180° соответственно.

Ю. Кесслер

31702. **О системе висмут — медь — магний. Доббенер** (Über das System Wismut — Kupfer — Magnesium. Dobbener Raumund), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 7, 413—417 (нем.; рез англ.)

Проведено термич. и металлографич. исследование диаграммы состояния Bi — Cu — Mg. Диаграмма тройной системы 6-ю прямыми, идущими от $Bi_2Mg_3$ к BiCuMg, Cu, $Cu_2Mg$ и $CuMg_2$ и от BiCuMg к Bi, разбивается на 6 областей. 5 из 6 этих прямых являются квазибинарными сечениями эвтектич. типа. Общий вид диаграмы Bi—Cu—Mg аналогичен виду диаграммы Sb — Cu — Mg. Т-ра плавления соединения

BiCuMg равна 735°. Приведен общий вид диаграммы, 2 вертикальных сечения ее и фотография микроструктуры отдельных сплавов. Е. П.

31703. **Тройная система кобальт — никель — ванадий.** **Кёстер, Шпернер** (Das Dreistoffsystem Kobalt-Nickel-Vanadin. Köster Werner, Sperner Franz), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 10, 540—543 (нем.; рез. англ.)

Термическим, дилатометрич., магнитным микроскопич. и рентгенографич. методами исследована система Co—Ni—V с содержанием V до 55%. σ-фазы систем Co—V и Ni—V образуют в тройной системе непрерывный ряд твердых р-ров. Упорядоченные фазы $Co_3V$ и $No_3V$ также образуют в твердом состоянии непрерывный ряд твердых р-ров. Периоды кубич. гранецентр. решеток этих р-ров, закаленных с 1200°, изменяются линейно от 3,57 A для $Co_3V$ до 3,56 A для $Ni_3V$. Эвтектоидные превращения двойных систем сливаются в тройной эвтектоид в системе Co—Ni—V. Твердый γ-раствор распадается на фазы γ', δ и σ. Л. Р.

31704. **О системе Fe—Si—Sb. Цвингман, Фогель** (Über das System Eisen — Silizium — Antimon. Zwingmann Gerhard, Vogel Rudolf), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 9, 591—595 (нем.)

Построена диаграмма состояния системы Fe—Si—Sb на основе данных термич., микроструктурного и хим. анализов системы по разрезам при 6 и 90% Sb, псевдобинарным разрезам FeSi—Sb и FeSi—η— фаза : тв. р-р Fe + 60 вес.% Sb, также лучевым разрезам при отношении Si : Sb = 1 : 1 и Fe : Sb = 1 : 1. Сплавление чистых металлов проводилось под расплавленным $BaCl_2$, в который последовательно вводились Sb, Fe и Si. Для достижения равновесия в процессе кристаллизации сплавы встряхивались, а затем гомогенизировались при 600° в течение 30 час. В системе Fe—Si—Sb установлена область расслаивания в жидком состоянии (при т-рах > 1200°), простирающаяся от 3 до 96% Sb и от 2 до 75% Si. Р. М.

31705. **Термическое разложение двуокиси свинца на воздухе. Батлер, Копп** (The thermal decomposition of lead dioxide in air. Butler George, Copp J. L.), J. Chem. Soc., 1956, March, 725—735 (англ.)

Термографически и рентгенографически, а также хим. анализом установлено, что $PbO_2$ при т-рах 280 ± 10° разлагается, переходя в фазу α-$PbO_x$, близкую по составу к $Pb_7O_{11}$, с тетраг. ячейкой, *a* 5,41, *c* 5,49 A. При т-ре 351 ± 8° α-$PbO_x$ начинает разлагаться с образованием фазы β-$PbO_x$, близкой по составу к $Pb_2O_3$ (куб. ячейка, *a* 5,48A). Предполагается следующий нижний предел устойчивости фаз: $PbO_2$ до $PbO_{1,95}$, α-$PbO_x$ до $PbO_{1,62}$ и β-$PbO_x$ до $PbO_{1,42}$. Н. Афонский

31706. **Изучение шлаков с большим содержанием титана. Часть 3. Фазовые диаграммы систем FeO—TiO₂ и Fe₂O₃—TiO₂. Йосида, Такэи** (Yoshida Tetsuro, Cakel Takeshi), Дэнни кагаку, J. Electrochem Soc. Japan, 1957, 25, № 8, 423—427 (японск.; рез. англ.)

Система FeO—$TiO_2$ исследована рентгенографически и микроскопически. Обнаружены (при быстром охлаждении образцов) фазы ϑ, η, ζ, ε и α, соответствующие соединениям FeO, 2FeO·$TiO_2$, FeO·$TiO_2$, FeO·2$TiO_2$ и $TiO_2$. ε-фаза, по-видимому, образуется при перитектич. р-ции α-фазы с плавом. Две эвтектики, соответствующие η + ζ и ζ + ε-фазам, содержали 47 и 55 вес. % $TiO_2$ соответственно. Рентгенограмма η-фазы почти такая же, как $Fe_3O_4$. ε-фаза — тетрагон. симметрии. Рассчитанные величины *d*/*n* хорошо согласуются с наблюденными. В системе $Fe_2O_3$—$TiO_2$ обнаружено только одно соединение $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$. Непрерывные твердые р-ры образуются между $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ и FeO·2$TiO_2$ при ионном обмене, происходящем по схеме: 2 $Fe^{III} = Fe^{II} + Ti^{IV}$. Такое же соотношение имеет место между 2FeO·$TiO_2$ и $Fe_3O_4$. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 17031. Из резюме авторов

31707. **Исследования в системе окись кальция — окись хрома — металлический хром. Ольшанский Я. И., Цветков А. И., Шлепов В. К.,** Тр. Ин-та геол. руд. месторожд. петрогр., минералогии и геохимии АН СССР, 1956, вып. 6, 3—25

Исследована система Cr—$Cr_2O_3$, которая характеризуется эвтектикой Cr + $Cr_2O_3$ + жидкость (1660°, состав жидкости: 20% Cr) и областью равновесия двух жидких фаз с твердым хромом (1810°, составы жидкостей: 99% Cr + 1% $Cr_2O_3$ и 25% Cr + 75% $Cr_2O_3$). Твердой фазы, близкой по составу к CrO, в системе не обнаружено. Дана диаграмма состояния тройной системы Cr—$Cr_2O_3$—CaO, в которой найдены эвтектика Cr + CaO + CaO·$Cr_2O_3$ + жидкость (1750°, состав жидкости: 13% Cr + 57% $Cr_2O_3$ + 30% CaO) и эвтектика Cr + $Cr_2O_3$ + CaO·$Cr_2O_3$ + жидкость (1650°, состав жидкости 20% Cr + 80%$Cr_2O_3$). Вторая практически совпадает с составом жидкости для двойной эвтектики в системе Cr—$Cr_2O_3$. Определена т-ра α—β-превращения CaO·$Cr_2O_3$, 1570°. Установлена значительная растворимость металлич. хрома в расплавах, содержащих CaO и $Cr_2O_3$ Резюме авторов

31708. **К вопросу изучения системы Al₂O₃—SiO₂. Барта Рудольф, Барта Честмир.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 3, 341—353

Методом выращивания монокристалла изучено образование ряда соединений в системе $Al_2O_3$—$SiO_2$. Получен муллит состава 5$Al_2O_3$·4$SiO_2$ и монокристалл состава 2$Al_2O_3$·$SiO_2$, по мнению авторов, представляющий собой новый минерал «прагит». Авторы считают, что в системе $Al_2O_3$—$SiO_2$ имеет место образование ряда муллитов. Предполагается, что в зависимости от состава исходного сырья и условий опыта (т-ра, конц-ия, давление) область устойчивости в ряду муллитов изменяется, и может иметь место образование смешанных кристаллов, аналогичное таковому в ряду плагиоклазов. Авторы считают, что при синтезе образцов вследствие испарения $SiO_2$ происходит сдвиг равновесия от силлиманита к корунду. Однако испарение $SiO_2$ происходит только после предварительного восстановления до SiO. Приводятся дебаеграммы и лауэграмма прагита. Н. Афонский

31709. **Система Mg₂SiO₄—Mg₂GeO₄. Рингвуд** (The system $Mg_2SiO_4$—$Mg_2GeO_4$. Ringwood A. E.), Amer. J. Sci., 1956, 254, № 11, 707—711 (англ.)

В системе образуется непрерывный ряд твердых р-ров 1-го типа по Розебуму. Близость т-р плавления $Mg_2SiO_4$ (1890°) и $Mg_2GeO_4$ (1855°) указывает на сходство структур. Получить шпинелевую модификацию $Mg_2GeO_4$ не удалось, так как она, вероятно, монотропна и образуется в спец. условиях. Резюме автора

31710. **К вопросу о диаграмме состояния системы CoO—B₂O₃. Беляев И. Н.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1419

Автор считает неверным истолкование Коноваловым (Докл. АН СССР, 1950, 70, 847) части диаграммы состояния системы CoO—$B_2O_3$ в области расслаивания и предлагает считать, что в равновесии с двумя жидкими фазами при 1050° находится соединение *x*CoO·*y*$B_2O_3$, плавящееся с разложением при 1050° на $B_2O_3$ и 2CoO·$B_2O_3$, не смешивающиеся в жидком состоянии. Приводится построенная в соответствии с этим истолкованием часть диаграммы состояния системы. Н. Афонский

31711. **Свойства расплавов системы MnO—SiO₂—Al₂O₃. Микиашвили Ш. М., Цылев Л. М., Са-**

марин А. М. В сб.: Физ.-хим. основы произ-ва стали. М., АН СССР, 1957, 423—432. Дискус. 505—512

Исследованы вязкость (η), минералогич. состав и поверхностное натяжение (σ) расплавов (Р) системы $MnO—SiO_2—Al_2O_3$. Значение межфазного натяжения σ (ж—р) на границе Р с жидким железом (I) получено из σ Р (280—670 *дн/см*), σ технически чистого I (1306—1310 *дн/см* при 1500—1590°) и краевого угла контакта (32—59°), найденных экспериментально. σ(ж—р) (800—1160 *дн/см* при 1510—1540°) близко к σ I из-за малой растворимости окислов в I. $SiO_2$ поверхностноактивен на границе Р — газ, а MnO — на границе I — Р. Вязкость Р определяется размерами кремнекислородных и алюмокислородных анионов. Найдены закономерности изменения η с изменением состава. Петрографич. исследование застывших шлаков выявило наличие в них тефроита, родонита, спессартина, манганозита, галаксита, кристобалита и стекла.

В. Гейдерих

31712. **О триполифосфате натрия.** Памфилов А. В., Домбровский Н. М., Уч. зап. Черновицк. ун-т, 1956, 21, 36—44

При охлаждении плава состава $5Na_2O \cdot 3P_2O_5$ образуется трифосфат I. При медленном охлаждении твердая масса ниже 250° рассыпается в порошок. При этом трифосфат I переходит в трифосфат II. Для получения трифосфата натрия II необходимо выдержать плав при 550° ~8 час. После охлаждения продукт содержит до 95% трифосфата. Переход фазы I в фазу II происходит неполностью. Для получения чистого трифосфата I необходимо повторное нагревание фазы II выше 500°. Скорость перехода фазы I в фазу II очень мала, даже в присутствии затравки. Термографически показано, что четырехзамещенный пирофосфат натрия может существовать в шести полиморфных модификациях.

Резюме авторов

31713. **Реакции солей с металлами в расплавленном состоянии. О взаимодействии в системе из хлоридов свинца и кадмия с металлическим цинком.** Елагина Е. И., Палкин А. П., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 11, 2590—2595

Построена диаграмма четверной взаимной системы, отвечающей р-ции $PbCl_2 + CdCl_2 + 2Zn \rightarrow 2ZnCl_2 + Pb + Cd$. Pb и Cd вытесняются из смеси расплавленных хлоридов. Pb вытесняется легче, чем Cd. Вытеснение Pb проходит полностью, если в исходной смеси преобладает $PbCl_2$.

В. Гейдерих

31714. **Растворимость металлического Na в расплавленной смеси NaOH, NaBr, NaJ.** Окада, Ватанабэ, Омотэ, Йосикава (Okada Shinzo, Watanabe Nobuatu, Omote Yuichi, Yoshikawa Shimpei), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec. 1957, 60, № 6, 677—680 (японск.)

При увеличении содержания NaJ в расплаве (NaJ + NaBr + NaOH) уменьшается переход металлич. Na в электролит из этих солей, благодаря увеличению поверхностного натяжения расплавленных солей, что приводит к увеличению выхода по току. При повышении т-ры «растворимость» метал. Na «растворимость» метал. Na увеличивается благодаря уменьшению поверхностного натяжения Na. Выше 280° резко увеличивается растворимость за счет образования хим. соединения с Na. Диффузия метал. Na в Hg в 10 раз больше, чем диффузия Hg в Na. Для уменьшения примеси Hg в метал. Na желательно вести электролиз при низкой т-ре, т. е. пользуясь эвтектич. смесью солей, и быстро удалить метал. Na из ванны.

Ли Мен Юн

31715. **Двойные системы из нитратов металлов первой и второй групп с нитратом кальция.** Проценко П. И., Белова З. И., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2617—2620

Визуально-политермич. методом исследованы двойные системы $Ca(NO_3)_2$ (I) с $LiNO_3$, $NaNO_3$, $AgNO_3$, $TlNO_3$ (системы простого эвтектич. типа), $Sr(NO_3)_2$ (II) $Ba(NO_3)_2$ (III), II—III (непрерывные твердые р-ры с минимумом), $KNO_3$ (соединение $I \cdot 4KNO_3$), $RbNO_3$, $CsNO_3$ (соединения 1 : 1) и нестабильные диагональные сечения I — $NaNO_2$ и I — $KNO_2$ тройных взаимных систем Na, Ca‖$NO_3$, $NO_2$ и K, Ca‖$NO_3$, $NO_2$. Кривая ликвидуса диагональных сечений состоит из 3 ветвей: 2 ветви кристаллизации исходных компонентов и ветвь кристаллизации продуктов обмена. Полученные результаты кратко обсуждены с точки зрения межионного взаимодействия.

Ю. Кесслер

31716. **Взаимодействие титанатов и молибдатов калия и свинца в расплавах.** Беляев И. Н., Шолохович М. Л., Баркова Г. В., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 5, 1026—1034

Визуально-политермическим методом изучена взаимная система K, Pb ‖ $TiO_3$, $MoO_4$, являющаяся квазистабильным сечением системы $PbO - K_2O - TiO_2 - MoO_3$. При содержании $PbTiO_3 > 3\%$ происходит р-ция $PbTiO_3 + PbMoO_4 \rightarrow PbO \cdot PbMoO_4 + TiO_2$. Расслоение, имеющееся на стороне $K_2TiO_3$ (I) — $K_2MoO_4$ (II), простирается далеко внутрь квадрата составов, покрывая большую часть поверхности кристаллизации. Обнаружены следующие характерные точки: тройная эвтектич. $E_1$ 760° при 69% I, 4% II, 27% $PbTiO_3$ (III); эвтектич. $E_2$ 802° при 59% I, 3,5% II, 37,5% III; двойная эвтектич. 810° при 63,5% I, 4,5% II, 32% III; 2 точки двойного спуска $R_1$ 917° при 2% I, 97% II, 1% III и $R_2$ 924° при 24,5% II, 3% III, 72,5% $PbMoO_4$ (IV); 2 миним. точки $M_1$ 765° при 69% II, 1% III, 30% IV и $M_2$ 800° при 37,5% II, 1% III, 61,5% IV. Впервые обнаружено соединение $2K_2TiO_3 \cdot PbTiO_3$ с т. пл. 830°. I действует стабилизирующе на III, а IV, $K_2MoO_4 \cdot PbMoO_4$ и II уменьшают стабильность III.

Ю. Третьяков

31717. **Поверхностное натяжение расплавов системы KCl — NaCl — MgCl₂.** Десятников О. Г., Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 452—465

См. РЖХим, 1957, 18515.

31718. **О замедлителях старения натрий-цинкатных растворов.** Флёров В. Н., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 12, 1779—1785

Присутствие в «пересыщенном» натрий-цинкатном р-ре относительно небольших кол-в кремнекислых (I) или литиевых (II) соединений вызывает значительное замедление процесса старения р-ра. Наиболее эффективно действие этих присадок проявляется при повышенных т-рах. При оптимальном кол-ве присадки I или II изменяется состав равновесной твердой фазы. В присутствии этих присадок из стареющего р-ра выпадает только ромбич. гидроокись цинка (при средних конц-иях щелочи), тогда как без них стабильной формой является окись цинка.

Резюме автора

31719. **Криоскопия водных растворов солей. III. Системы LiCl — CaCl₂ — H₂O и LiCl — MgCl₂ — H₂O.** Мун А. И., Дарер Р. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2483—2485

Измерены т-ры замерзания систем $LiCl - CaCl_2 - H_2O$ и $LiCl—MgCl_2—H_2O$ при 2 изоконцентратах: 1,80 и 1,11 моля на 1000 *г* $H_2O$. Для изоконцентрат 1,80 у обеих систем зависимость депрессии от состава описывается кривыми, выпуклыми к оси абсцисс; при изоконцентрате 1,11 моля на 1000 *г* $H_2O$ эта зависимость практически прямолинейна. При смешении р-ров солей с одинаковыми значениями депрессии отклонения от аддитивности не наблюдается. Высказано предположение, что при изучении комплексообразования в водн. р-рах солей удобнее пользоваться

по изоконцентрационными разрезами, а р-рами, отвечающими одинаковым значениям депрессии. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 7170. С. Бык

**31720. Исследование растворимости в системе $K_2SO_4 - MgSO_4 - CaSO_4 - H_2O$ при 55°. Бодалева Н. В., Лепешков И. Н.,** Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 5, 995—1007

Исследована растворимость при 55° в четверной системе $K_2SO_4$ (I) — $MgSO_4$ (II) — $CaSO_4$ (III) — $H_2O$ (IV) и в тройных системах I — II — IV, I — III — IV, II — III — IV. Изотерма растворимости системы I — II — IV состоит из трех ветвей, отвечающих кристаллизации I, леонита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) (V) и $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (VI). Изотерма системы I — III — IV имеет 4 ветви, отвечающие кристаллизации I, ангидрита ($CaSO_4$) (VII), сингенита ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) (VIII) и пентасоли ($K_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$) (IX). Изотерма растворимости системы II — III — IV состоит из двух ветвей, отвечающих кристаллизации VI и VII. В системе I — II — III — IV установлено 7 полей кристаллизации: полигалита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (X), VIII, IX, V, VI, I и VII; X растворяется в воде инконгруентно; с повышением т-ры растворимость его уменьшается. Н. Кранчевич

**31721. Политермы кипения растворов тройных систем в четверной системе $Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - NaCl - H_2O$. Макаров С. З., Красников С. Н.,** Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1956, 27, 367—379

Изучена растворимость при т-рах кипения в тройных системах $Na_2SO_4$ (I) — NaCl (II) — $H_2O$ (III), $Na_2CO_3$ (IV) — II — III и I — IV — III. Политерма растворимости системы I — II — III состоит из двух ветвей кристаллизации — безводн. ε-I и безводн. II. Точка пересечения ветвей соответствует р-ру с т. кип. 109,08° состава 4,61% I и 26,52% II. Политерма растворимости системы IV — II — III состоит из ветви кристаллизации II и ветви IV, которая распадается на 3 части, соответствующие кристаллизации одноводной IV, ε-IV и δ-IV. Узловая точка соответствует насыщ. р-ру с т. кип. 109,67° состава 8,47% IV и 23,88% II. Политерма растворимости системы I — IV — III распадается на 3 ветви кристаллизации, соответствующие трем стабильным твердым фазам: твердым р-рам I, γ-твердым р-рам (беркеитового типа) и моногидрату IV. Исследованы метастабильные равновесия в области кристаллизации I; твердые фазы в метастабильной и стабильной областях с γ-твердыми р-рами (беркеитового типа) образуют непрерывные твердые р-ры.

К. Кранчевич

**31722. Растворимость смесей сульфамидов в концентрированных (2,5 н.) растворах NaOH. Хольц, Хольц, Гарсиа-Онандия** (La solubilidad de mezclas sulfonamidicas en solución concentrada de hidróxido de sodio. Holz Elly, Holz Siegbert, Garcia Onandia Alberto), Acta cient. venezolana, 1955, 6, № 4, 164—171 (исп.)

Определялась растворимость смесей сульфодиазина (I), сульфомеразина (II) и сульфотиазола (III). Смеси II — III при отношениях от 1 : 1 до 5 : 1 практически не растворялись или растворялись с большим трудом и после обработки 2,5 н. р-ром NaOH давали аморфный или кристаллич. осадок. Смеси I — II и I — III при отношениях 1 : 1 также почти не растворялись, но при переходе к отношениям 5 : 1 растворимость резко возрастала. Таким образом, I ведет себя как солюбилизирующий агент по отношению к двум другим сульфамидам (если применять в качестве р-рителя 2,5 н. NaOH). Такое же действие I наблюдается и при обработке 2,5 н. р-ром NaOH тройных смесей.

Г. Левина

**31723. Растворимость сульфамидных соединений в 1,5 н. NaOH. Гарсиа-Онандия, Хольц, Хольц** (Solubilidad de asociaciones sulfonamidicas en solución 1,5 normal de hidróxido de sodio. Garcia Onandia Alberto, Holz Elly, Holz Siegbert), Acta cient. venezolana, 1955, 6, № 4, 157—163 (исп.)

При обработке сульфамидов водн. р-ром NaOH последний связывается сульфамидами с образованием соответствующих натриевых солей, а остающаяся вода потребляется на растворение этих солей. Если применять 1 н. NaOH, то по окончании опытов может наблюдаться повышение титра NaOH из-за потребления значительного кол-ва воды. Поэтому в данной работе применялся более конц. р-р, т. е. 1,5 н. NaOH. Оценка растворимости производилась как по убыванию титра NaOH, так и на основании данных о миним. объеме 1,5 н. NaOH, необходимом для растворения 1 *г* сульфамида. Определялась растворимость двойных и тройных смесей сульфодиазина, сульфомеразина и сульфотиазола. Во всех случаях потребление NaOH соответствовало стехиометрич. кол-ву, необходимому для образования натриевых солей. По потреблению воды при растворении смесей наблюдались небольшие отклонения от аддитивности. Г. Левина

**31724. Растворимость и водородная связь. Эме** (Löslichkeit und Wasserstoffbrücken — Bindung. Oehme F.), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 10, 660 (нем.)

Измерена растворимость ряда органич. в-в при 20° в смесях $H_2O$-диоксан (I) и $C_6H_5NO_2$-$C_6H_6$ (II). Растворимость в зависимости от состава смешанного р-рителя для в-в, способных к образованию Н-связей, проходит через максимум, лежащий во всех изученных случаях вблизи 50 мол.% $H_2O$ в смесях I, компоненты которой также способны образовывать Н-связи между собой. В смесях II растворимость является монотонной функцией состава независимо от способности растворенного в-ва к образованию Н-связей. В качестве примера приведена растворимость *n*-$C_6H_4(NO_2)(COOH)$ и глицина в смесях I и II. Ю. Кесслер

**31725. Изучение жидких систем по отклонению логарифма вязкости от аддитивности. Дейч А. Я.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2336—2339 (рез. англ.)

При 20° измерена вязкость систем $C_6H_5NH_2 - C_5C_5N$ (I), $ZnSO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ (II) и $BaJ_2 - NaJ - CH_3OH$ (III) при одной постоянной суммарной конц-ии солей. Во всех 3 случаях кривая отклонения логарифма вязкости от аддитивного значения $\lg \eta = x \lg \eta_1 + (1 - x) \lg \eta_2$ для системы I и $\lg \eta = (\alpha \lg \eta_1 + \beta \lg \eta_2)/(\alpha + \beta)$ для систем II и III ($x$ — мольная доля, $\alpha$ и $\beta$ — вес исходных р-ров в *г*) проходит через максимум, лежащий вблизи состава 1 : 1. В системах I и II максимум сдвинут в сторону компонента с большей вязкостью; его наличие согласуется с литературными данными об образовании в этих системах соединений 1 : 1. В системе III максимум сдвинут в сторону компонента с меньшей вязкостью; его наличие указывает на образование соединения, состав которого следует уточнить другими методами. Сделан вывод о пригодности предложенного метода для целей физ.-хим. анализа. Ю. Кесслер

**31726. Исследования термических свойств фенилендиаминатов кадмия. Федоров И. А., Зайцев Л. М.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1812—1828

Дифференциально-термическим методом исследованы процессы, происходящие при нагревании комплексных соединений, образованных галогенидами кадмия с *м*-, *о*- и *n*-фенилендиамином (Phen). На кривых нагревания соединений типа Cd*o*-Phen$X_2$ (где X — Cl, Br, J) имеются эндотермич. эффекты, соответствующие плавлению (265—200°), распаду на $CdX_2$ и про-

дукты разложения *o*-Phen (390—320°), а также плавлению $CdX_2$; для $Cd(o\text{-}Phen)_2X_2$, кроме плавления (150—180°), имеются эндотермич. эффекты, соответствующие р-ции $Cd(o\text{-}Phen)_2X_2 \rightarrow Cd o\text{-}PhenX_2 + o\text{-}Phen$ (225—315°) и разложению $Cd o\text{-}PhenX_2$ (385—395°). У соединения с X = J 2-й и 3-й эффекты сливаются. Для $Cd м\text{-}PhenCl_2$ имеется эндотермич. эффект при 180°, связанный с р-цией $Cd_2 2PhenCl_4 \rightarrow 2CdPhenCl_2$; аналогичная р-ция имеет место при 200—230° у $Cd м\text{-}PhenSO_4$; для $Cd n\text{-}PhenCl_2$ имеется эффект при 350—360°, сопровождающийся выделением части $CdCl_2$ и при 420—430° связанный с дальнейшим выделением $CdCl_2$ по предполагаемой схеме: $Cd_2PhenCl_4 \rightarrow CdCl_2 + Cd2PhenCl_2 \rightarrow CdCl_2 + 2Phen$. Н. Афонский

31727. **Диаграммы плавкости систем, содержащих гексахлорэтан. Сумарокова Т., Шефер Л.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3247—3255

Методом термич. анализа изучены диаграммы плавкости систем простого эвтектич. типа (цифры в скобках — координаты эвтектик: т-ра и мол. % гексахлорэтана (I)): 1-антрацен (II) (139, 74), 1-нафталин (III) (56,2; 65), 1-дихлорбензол (IV) (38; 25,3), 1-бензол (—0,9; 10,0), 1-этиловый эфир трихлоруксусной к-ты (область эвтектики не исследовалась). На всех диаграммах проявляются превращения $1\alpha \rightleftarrows \beta$ (около 70°) и $\beta \rightleftarrows \gamma$ (около 42°). Нанесение полученных данных для всех пяти систем на один график показывает, что точки, отвечающие т-ре начала кристаллизации I, ложатся на одну кривую, состоящую из трех ветвей, соответствующих кристаллизации α-, β- и γ-модификаций. Для каждой из ветвей зависимость $\lg x$ от $1/T$ является линейной ($x$ — мольная доля). Экстраполяцией прямых $\lg x - 1/T$ до $x = 0$ определены т-ра плавления модификаций: $T_\alpha$ 187°, $T_\beta$ 126,8° и $T_\gamma$ 114,8°. Экстраполяцией ветвей кристаллизации β- и γ-модификаций до $T_\beta$ и $T_\gamma$ получены участки метастабильных равновесий. Экспериментально на этих участках получено несколько точек в системах I — II, I — III и I — IV, в том числе одна точка на метастабильном участке кривой ликвидуса II. Все точки хорошо ложатся на экстраполированные кривые. По ур-нию Шредера вычислены теплоты плавления модификаций I: $\Delta H_\alpha$ 2,10, $\Delta H_\beta$ 3,8 $\Delta H_\gamma$ 4,2 *ккал/моль*, а из них теплоты превращения $\Delta H_{\beta \rightleftarrows \alpha}$ 1,75 и $\Delta H_{\gamma \rightleftarrows \beta}$ 0,38 *ккал/моль*. Ю. Кесслер

31728. **Аналитические исследования частичного изоморфизма смешанных систем. Системы из фталевой кислоты и бихроматов Na, K и $NH_4$. Линденберг** (Analytische Untersuchungen an partiell-isomorphen Mischsystemen. Systeme aus Phthalsäure und Na-, K- oder $NH_4$-Dichromat. Lindenberg Werner), Z. Naturforsch., 1956, 11b, № 8, 439—447 (нем.)

Аналитич. и рентгенографич. методами показано, что в смешанных системах фталевая к-та (I) — $Na_2Cr_2O_7$ (II), I — $K_2Cr_2O_7$ (III) I — $(NH_4)_2Sr_2O_7$ (IV) II, III и IV являются внедряемыми компонентами. Кол-во внедренного в-ва зависит от конц-ии I в спокойно стоящих р-рах до кристаллизации. Дано качеств. объяснение хода кривых зависимости среднего содержания бихромата в твердом р-ре от конц-ии I в исходных р-рах. И. Верещетина

31729. **Удельный вес и вязкость системы бромистый алюминий — бензол в сероуглероде как индифферентном растворителе. Рабинович Б. Я., Ноткин Я. С.,** Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 127—133

Измерены уд. вес $d$ и вязкость $\eta$ системы бромистый алюминий — бензол в индифферентном р-рителе при 18 и 25° по методу изомол. конц-ий Остромысленского. $d$ и $\eta$ находятся в линейной зависимости от состава системы. Изотермы $d$ и $\eta$ не дают каких-либо указаний на образование мол. соединения бромистого алюминия с бензолом. Резюме авторов

31730. **Свойства системы тетрагидрофуран — вода и тетрагидрофурана. Йосиока, Таниями** (Yoshioka Tamio, Tanijama Masakazu), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 10, 747—749 (японск.)

31731. **Удельный вес, вязкость и электропроводность системы хлористый алюминий — мочевина — вода. Рабинович Б. Я.,** Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 134—139

С целью выяснения возможности комплексообразования в системе $AlCl_3$ (I) — $CO(NH_2)_2$ (II) — $H_2O$ измерены при 15 и 25° уд. вес ($d$), вязкость ($\eta$) и уд. электропроводность ($\chi$). Р-ры для измерения готовились по методу изомолярных конц-ий Остромысленского. $d$ линейно зависит от мол. конц-ии II. Изотермы $\eta$ имеют небольшую вогнутость к оси состава в области малых конц-ий II. Температурный коэф. $\eta$ имеет постоянное значение ~0,021. Изотермы $\chi$ имеют перегиб при мол. соотношении I : II = 1 : 1. Этому же составу соответствует минимум температурного коэф. $\chi$ и максимум на кривой отклонений от аддитивности $\chi$. А. Золотаревский

31732. **Номограмма: растворимость воды в углеводородах. Дейвис** (Nomogram: solubility of water in hydrocarbons. Davis D. S.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 8, 341 (англ.)

Опубликованные ранее (РЖХим, 1957, 78014) данные по растворимости воды в углеводородах показывают, что логарифм растворимости в мол.% линейно зависит от величины ($1/T$), где $T$ в °K. Построена номограмма, позволяющая определять растворимость воды для интервала 10—200° в гептане, гексадиене-1,5, стироле, бутадиене-1,3, бензоле, бутене-2, изобутене, бутене-1, *н*-октане, *н*-гептане, *н*-гексане, циклогексане, изопентане, пропане, изобутане, *н*-бутане, смазочном масле (мол. в. 400), керосине (мол. в. 150 и 170) С. Б.

31733. **Обмен вещества между фазами. Хеллинкс** (Echange de matière entre phases. Hellinckx M. L.), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 8, 907—918 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Рассматриваются в общем виде процессы разделения, применяемые в хим. технологии, которые представляют собою перенос в-ва между фазами, происходящий без хим. р-ций. Выведены общие ф-лы для таких, по терминологии автора, диффузионных процессов. А. Лихтер

31734. **Библиография по равновесию трехкомпонентных смесей при экстракции в системе жидкость — жидкость. Хаяси.** Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 249—254 (японск.)

Библ. 185 назв. М. Гусев

---

31735 К. **Изменения состояния. Физико-математическая трактовка. Темперли** (Changes of state. A mathematical-physical assessment. Temperley H. N. V. London, Cleaver — Hume Press Ltd, 1956, 324 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

Подробно см. РЖХим, 1956, № 18, стр. 489.

31736 К. **Микрокалориметрия. Приложение физической химии к биологии. Кальве, Пра** (Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques. Calvet E., Prât H. Paris, Masson et Cie, 1956, 396 p., ill., 5.200 fr.) (франц.)

---

31737 Д. **Упругость паров йода над водными солевыми растворами, изученная в связи с получением йода методом воздушной десорбции. Стрельникова А. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. хим.-фармацевт. ин-т, Л., 1956

31738 Д. **Свободная энергия и энтропия образования твердых растворов KCl-KBr и поведение водных смесей KCl-KBr относительно правила Харнеда**

**Мак-Кой** (The free energies and entropies of formation of potassium chloride-potassium bromide solid solutions and the behavior of aqueous potassium chloride-potassium bromide mixtures relevant to the Harned rule. **McCoy William H.** Doct. diss. Univ. Pittsburgh., 1955) (англ.)

См. также: Фазовые переходы 31499, 31501—31504, 31509—31511, 31538, 31579, 31582, 31583, 31591, 31962. Термохимия 34864, 34913. Термодинамика: кристаллов 31537, 31538, 31545, 31563, 34912; жидкостей и р-ров 31607. Равновесия 31848—31850, 31852, 31971, 31977, 31606, 31616, 31845, 31847. Ур-ния состояния 31605, 31985, 32002. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 31497, 31500, 31515, 31541, 31572; неорганич. 31564, 31856, 31954, 31963, 31974, 31979, 31982, 33190, 33191; органич. 31470, 31839, 31840, 31854. Приборы и методы 32273. Др. вопр. 31546, 31547, 34865—34869

## КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

31739. **О некоторых проблемах цепных реакций и теории горения. Семенов Н. Н.** (Einige Probleme der Verbrennungstheorie. **Semenov N. N.**), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 767—777; Prix Nobel 1956. Stockholm, 1957, 148—176 (нем.)
Перевод. См. РЖХим, 1957, 60711.

31740. **Локализация π-электронов и механизм реакций со свободными радикалами. Гринвуд** (Localization of π-electrons and the mechanism of free radical reactions. **Greenwood H. H.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5365—5367 (англ.)
Первой стадией р-ции молекул с ароматич. кольцами со свободными радикалами является присоединение радикала к одному из атомов ($C_r$) кольца. При этом для образования связи CX *p*-электрон атома $C_r$ должен локализоваться по отношению ко всей π-электронной системе, что возможно, если в момент столкновения радикала с молекулой связь $C_r$ — H выходит из плоскости кольца. В простейшем методе МО это соответствует уменьшению обменных интегралов $\beta_{rm}$ связей, исходящих из $C_r$. Построена качеств. корреляционная диаграмма уровней энергии в зависимости от $k = \beta_{rm}/\beta$, из которой, в частности, следует, что при $k \to 0$ происходит сближение (вплоть до полного вырождения) последнего заполненного и первого незаполненного уровней энергии π-электронов. Е. Никитин

31741. **К теории предэкспоненциального множителя константы скорости мономолекулярных реакций. Зено** (Contribuţiuni la teoria coeficientului preexponenţial al reacţiilor monomoleculare. **Zeno Simon**), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 14, 113—128 (рум.; рез. русск., франц.)
Вычисляется предэкспоненциальный множитель константы скорости мономолекулярного распада сложных молекул. В тесной связи с теорией Слэйтера (РЖХим, 1955, 25793) для *A* получено следующее выражение $A = k\gamma p$, в котором γ — «средняя» частота рвущейся связи, *p* — вычисляемый полуэмпирически вклад внутренних степеней свободы, а *k* — коэф. прохождения изображающей точки над потенциальным барьером. Из качеств. квантовомеханич. рассуждений автор заключает, что $k = 1/(1 + \tau\gamma)$. Величина τ является некоторым средним периодом колебаний коэф. $C_i$ (теория возмущения Дирака). При наличии в распадающейся молекуле групп со свободным вращением необходимо учитывать изменение энтропии. Рассчитанные и эксперим. множители *A* сравнены для 47 р-ций. Большие отклонения (на 3—4 порядка) объясняются неучетом изменения потенциальной поверхности во время р-ции. Е. Никитин

31742. **Изучение неравновесных скоростных процессов. II. Релаксация колебательных неравновесных распределений в химических реакциях и ударных волнах. Шулер** (Studies in non-equilibrium rate processes. II. The relaxation of vibrational non-equilibrium distributions in chemical reactions and shock waves. **Shuler Kurt E.**), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 849—856 (англ.)
Рассмотрено приложение теоретич. выводов (часть I, РЖХим, 1957, 63071) к релаксации колебательного распределения молекул $O_2^*$, возникающих при импульсном фотолизе $ClO_2$ по схеме: $ClO_2 + h\nu \to ClO + O$ и $O + ClO_2 \to ClO + O_2^*$ (РЖХим, 1956, 57219). Дезактивация колебательно-возбужденных молекул $O_2^*$ происходит в результате двух параллельно протекающих р-ций: $O_2^* + N_2 \to O_2 + N_2$ (1) и $O_2^* + ClO \to O_2 + ClO$ (2). Релаксационное поведение функции распределения не может характеризоваться одним временем релаксации, а должно быть связано со спектром таких характеристич. времен. При учете только р-ции (1) вычисленное среднее время релаксации на порядок больше эксперим. величины. Учет р-ции (2) (вероятность дезактивации ~ 1/200) приводит к совпадению с опытом. Рассмотрен вопрос о релаксации колебательной энергии в ударных волнах и о понятии «колебательной» т-ры неравновесных состояний. Е. Н.

31743. **Реакции атомов азота. I. Кислород и окислы азота. Кистяковский, Вольпи** (Reactions of nitrogen atoms. I. Oxygen and oxides of nitrogen. **Kistiakowsky G. B., Volpi G. G.**), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1141—1149 (англ.)
В струе при низких давлениях (~2 *мм* рт. ст.) в стеклянных реакционных сосудах, промытых 10%-ным р-ром $H_3PO_4$, масс-спектрометрически изучены р-ции атомов N, получавшихся в электроразряде, с $N_2O$, NO и $O_2$. Определены константы скоростей (*k*, *см³ / моль сек*) элементарных процессов при 25°: $N + NO \to N_2 + O$ ($k_1 \geqslant 4 \cdot 10^{11}$) (1); $N + O_2 \to NO + O$ ($k_2 = 2 \cdot 10^{12} \exp \cdot [-6200/RT]$) (2); $N + NO_2 \to N_2O + O$ ($10^{-2} k_1 < k_3^{25°} < 10 k_1$) (1); $O + NO \to NO_2$ ($k_4 \geqslant 10^{13}$); $O + NO_2 \to O_2 + NO$ ($k_5 \geqslant 10^{12}$); $N + N_2O$ при 280° ($k_6 < 10^8$); $O + N_2O$ ($k_7 < 2 \cdot 10^8$). Показано, что с р-цией (1) конкурирует р-ция $N + NO_2 \to 2NO$ и (или) $N + NO_2 \to N_2 + O_2$. Авторы считают, что в реакционной системе $N + NO_2$ образование $N_2O$ идет не только путем р-ции (1), но и по схеме $O + NO_2 \to NO^* + O_2$; $NO^* + NO_2 \to N_2O + O_2$, где $NO^*$ — молекула с возбужденными колебательными уровнями. Эффективность гетерог. рекомбинации атомов O равна $10^{-4}$ для одного реакционного сосуда и значительно выше для другого. Г. Королев

31744. **Природа конденсирующегося при низких температурах продукта диссоциации паров перекиси. Аллен, Стоун** (Nature of the product condensed at low temperatures from dissociated peroxide vapour. **Allen R. L., Stone F. S.**), Nature, 1957, 180, № 4589, 752—753 (англ.)
Продукты (П), вытягиваемые из разряда в парах $H_2O_2$, конденсировались в ловушке, охлажденной до —78° — —195°. После нагревания до комнатной т-ры П, конденсировавшиеся при —78°, состоят практически из чистой $H_2O$; П, конденсировавшиеся при —183 и —195°, содержат $H_2O_2$, и при размораживании их выделяется $O_2$. Выхода $H_2O_2$ и $O_2$ уменьшаются с увеличением расстояния между разрядником и ловушкой и возрастают при таком изменении условий (сила тока разряда, скорость струи), которое приводит к увеличению конц-ии радикалов; отношение выходов $H_2O_2$ и $O_2$ при этом не изменяется. Авторы предполагают,

что содержащиеся в П, вытягиваемых из разряда, радикалы OH и $HO_2$ фиксируются при вымораживании в ловушке вместе с парами $H_2O$. При —120° аморфная модификация льда переходит в кубично-кристаллическую (РЖХим, 1957, 56888), что сопровождается, по мнению авторов, перестройкой водородных связей, в результате чего некоторая часть фиксированных в твердом р-ре радикалов становится подвижной и реагирует по схеме: $OH + HO_2 = H_2O + O_2$; $OH + OH = H_2O_2$; $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$. Г. Королев

31745. **Кинетика реакции диборана с фосфином.** Брумбергер, Маркус (Kinetic study of the reaction of diborane with phosphine. Brumberger H., Marcus R. A.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 741—746 (англ.)

Изучена кинетика р-ции $B_2H_6 + 2PH_3 \rightarrow 2BH_3PH_3$ (I) (белый кристаллич. продукт) при т-рах от —23,7 до 0°. Начальная скорость р-ции линейно зависит от исходной конц-ии каждого реагента и практически не зависит от отношения поверхности реакционного сосуда к объему, а также от присутствия I в реакционной смеси. Константа скорости $k = 3 \cdot 10^9 \exp \cdot (-11400 / RT)$ *см³ / моль сек.* Предложен следующий механизм р-ции: $B_2H_6 + PH_3 \rightleftarrows I$ (газ) $+ BH_3 \cdot$ (медленно); $BH_3 + PH_3 \rightleftarrows I$ (газ); I (газ) $\rightleftarrows$ I (тв.). Г. Королев

31746. **Кинетический метод применения меченых атомов при исследовании крекинга пропана.** Нейман М. Б., Медведева Н. И., Торсуева Е. С., Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 2, 347—350

С помощью кинетич. метода применения меченых атомов изучалось поведение $C_2H_4$, образующегося при крекинге $C_3H_8$. Крекинг $C_3H_8$ проводился в статич. условиях в кварцевом реакционном сосуде объемом 725 *мл* при 532, 554 и 580°. К $C_3H_8$ добавлялся в кол-ве 1% $C_2^{14}H_4$. Продукты крекинга разделялись методом хроматермографии и сжигались до $CO_2$, которая улавливалась $Ba(OH)_2$. Исследование показало, что при крекинге $C_3H_8$ этан образуется главным образом из $C_2H_4$, а не путем рекомбинации радикалов $CH_3$. На более глубоких стадиях крекинга возможно образование $C_2H_6$ из $C_2H_4$ других продуктов. Предложен механизм образования $C_2H_6$ из $C_2H_4$ на основании радикально-цепной схемы крекинга углеводородов. С помощью кинетич. метода подсчитаны конц-ии атомов H и радикалов *н*-$C_3H_7$ для различной степени превращения $C_3H_8$. Б. Энглин

31747. **Влияние добавок тяжелых посторонних газов на образование и разложение этана.** Парсонс, Данби, Хиншелвуд (The influence of heavy foreign gases on the formation and decomposition of ethane. Parsons B. N., Danby C. J., Hinshelwood Cyril), Proc. Roy. Soc., 1957, **A240**, № 1222, 333—339 (англ.)

В статистич. условиях изучалось влияние $SF_6$, $CF_4$ и $CO_2$ на разложение $C_2H_6$ и на обратную р-цию его образования из $H_2$ и $C_2H_4$. В обоих случаях в исходные газы добавлялось 20 *мм* рт. ст. NO, для уменьшения начальной скорости до ее предельного значения. Скорость р-ции определялась по изменению давления и по анализу продуктов масс-спектрометром с применением специально разработанной методики для разделения совпадающих пиков $C_2H_6$ и NO. Разложение проводилось при 600 и 630°, начальном давлении $C_2H_6$ 100 *мм* рт. ст. Возможны 2 пути разложения этана: $C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$ (1) и $C_2H_6 \rightarrow CH_4 + CH_2 \rightarrow$ другие продукты (2). NO подавляет только р-цию (1). Добавление 300 *мм* рт. ст. $SF_6$ ускоряет обе р-ции, причем р-цию (1) больше, чем р-цию (2). Аналогично, хотя и слабее, действуют $CF_4$ и $CO_2$. Добавление 500 *мм* рт. ст. $CF_4$ при 630° увеличивает скорость неингибированной р-ции (2) на 42%, а ингибированной р-ции (1) — на 79%. Р-ция (2) обычно сопровождается потреблением NO и добавление $SF_6$ увеличивает это потребление также приблизительно вдвое. При увеличении давления $CF_4$ и $CO_2$ скорость разложения $C_2H_6$ так же, как высших углеводородов, стремится к пределу, устанавливающемуся при 500 *мм* рт. ст. (для $CF_4$). При увеличении давления $SF_6$ от 100 до 800 *мм* рт. ст. скорость разложения $C_2H_6$ растет прямолинейно и по абс. величине значительно больше, чем при добавках $CF_4$ и $CO_2$. Исследование влияния $SF_6$ на обратную р-цию образования $C_2H_6$ проводилось при парц. давлениях $H_2$ и $C_2H_4$, отвечающих равновесным (76 *мм* рт. ст. каждого) и в присутствии 15 *мм* рт. ст. NO. Скорость обратной р-ции также линейно зависит от давления $SF_6$ и численно равна скорости прямой р-ции, как это и следует из условий равновесия. В. Маркович

31748. **Интерпретация кинетики пиролиза ртутьалкилов.** Притчард (Interpretation of the kinetics of mercury alkyl pyrolysis. Pritchard H. O.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 267—270 (англ.)

По мнению автора, аномально высокие предэкспоненциальные множители наблюдающиеся при пиролизе ртутьалкилов ($HgR_2$), обусловлены тем, что разложение протекает в основном путем одновременного разрыва двух связей $HgR_2 \rightarrow R + R + Hg$ (1), а не через промежуточное образование RHg по р-ции $HgR_2 \rightarrow R + RHg$ . В предположении, что крит. энергия активации (Fowler R. H., Guggenheim E. A., Statistical thermodynamics. 1939; Thompson H. W., Linnett J. W., Proc. Roy. Soc. (London), 1937, **A160**, 139) р-ции (1) равна сумме энергий диссоциации связей R—HgR и Hg—R, оценены стерич. факторы *S* для ряда $HgR_2$ ($R—CH_3$, $C_2H_5$, $C_3H_7$, $C_6H_5$) и получено удовлетворительное согласие с эксперим. данными ($1 \leqslant S \leqslant 4$). Автор считает, что аналогичная интерпретация пригодна для объяснения $S > 1$ в случае пиролиза *цикло*-$C_3H_6$ (I), *цикло*-$C_4H_8$ (II) и ди-*трет*-бутилперекиси (III), если считать, что I и II распадаются с образованием 3, а III — сразу 4 частиц. Г. Королев

31749. **Связи металл-углерод. Часть 1. Пиролиз диметилртути и диметилкадмия.** Прайс, Тротман-Диккенсон (Metal-carbon bonds. Part 1. The pyrolyses of dimethyl mercury and dimethyl cadmium. Price S. J. W., Trotman-Dickenson A. F.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 7, 939—944 (англ.)

Газовыми продуктами термич. распада $(CH_3)_2Hg$ при 465—608° и $(CH_3)_2Cd$ при 469—571° в струе толуола являются $CH_4$, $C_2H_6$, а также небольшие кол-ва $H_2$ и $C_2H_4$. Константа скорости распада $k_1$ (сек.$^{-1}$) сильно зависит от общего давления струи, для $(CH_3)_2Hg$ при 16 *мм* рт. ст. $k_1 = 10^{13,1} \exp(-50\,100 / RT)$, для $(CH_3)_2Cd$ при 18 *мм* рт. ст. $k_1 = 10^{11,9} \exp(-45\,800 / RT)$. Предполагается механизм р-ции $(CH_3)_2X \rightarrow CH_3X \cdot + CH_3 \cdot$ (1); $CH_3X \rightarrow CH_3 \cdot + X \cdot$; $CH_3 \cdot + C_6H_5CH_3 \rightarrow CH_4 + C_6H_5CH_2$; $2CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_6$; $2C_6H_5CH_2 \cdot \rightarrow (C_6H_5CH_2)_2$. Полученные энергии активации соответствуют р-ции (1) и являются энергиями связей C — Hg и C — Cd в $(CH_3)_2Hg$ и $(CH_3)_2Cd$. Из этих значений рассчитаны энергии связи C — Hg в $CH_3Hg$ (7,2 *ккал / моль*) и C—Cd в $CH_3Cd$ (21 *ккал / моль*). А. Шилов

31750. **Относительные скорости изомеризации циклопропана и циклопропана-тритий-1.** Линдквист, Реллефсон (Relative rates of isomerization of cyclopropane and cyclopropane-t₁ Lindquist R. H., Rollefson G. K.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 725—731 (англ.)

При 447—555° измерены константы скорости *k* изомеризации *цикло*-$C_3H_6$ (I) и $C_3H_5T$ (II) в пропилен. Конц-ия I по ходу превращения определялась методом ИК-спектров и путем хим. анализа, конц-ия II — при помощи сцинтилляционного счетчика. При давл. 160—200 *мм* рт. ст. $k_I / k_{II} = 0{,}63 \cdot \exp(825/RT)$. Наблю-

даемое увеличение предэкспонента при замещении одного атома H в I на T обсуждено с точки зрения теории мономолекулярных р-ций и теории абс. скоростей р-ций. Г. Королев

31751. **Роль пропилена при неполном окислении пропана. Саттерфилд, Рид** (The role of propylene in the partial oxidation of propane. Satterfield Charles N., Reid Robert C.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 511—520 (англ.)

Добавки $C_3H_6$ к смеси $C_3H_8$-$O_2$ уменьшают период индукции окисления, увеличивают кол-ва образующихся $CH_3CHO$, $CH_2O$, $CH_3OH$ и $H_2O$ и уменьшают выход $H_2O_2$. Наблюдается образование полипропилена. При обсуждении механизма окисления $C_3H_8$ авторы на основании полученных данных учитывают роль $C_3H_6$, образующегося в процессе окисления $C_3H_8$. З. М.

31752. **Кинетика окисления некоторых третичных алифатических аминов. Каллис, Уоддингтон** (The kinetics of the oxidation of some tertiary aliphatic amines. Cullis C. F., Waddington D. J.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 545—553 (англ.)

Окисление $(C_2H_5)_3N$ идет с заметной скоростью, начиная с 200°; главными продуктами р-ции являются $CH_3CHO$, $C_2H_5NH_2$ и $(C_2H_5)_2NH$, в небольших кол-вах образуются $NH_3$ и $CH_2O$. Основной р-цией в системе авторы считают р-цию $(C_2H_5)_3N + O_2 \rightarrow C_2H_5NH_2 + 2CH_3CHO$ (1) с промежуточным образованием радикала $(C_2H_5)_2N$. Окисление $(CH_3)_3N$ начинается при более низкой т-ре (150°); в продуктах р-ции обнаружены $CH_2O$ и малые кол-ва $(CH_3)_2NH$. Несоответствие между кол-вами $CH_2O$ и аминов в этом случае авторы объясняют совместной конденсацией этих в-в и гидролизом продукта конденсации в условиях анализа, приводящим к регенерации $CH_2O$. Остановку р-ции по достижении 40% превращения исходного амина авторы связывают с ингибирующим действием неизвестных продуктов р-ции. З. Майзус

31753. **Газофазное окисление алифатических спиртов. II. Этиловый спирт; продукты, образующиеся на поздних стадиях реакции. Каллис, Ньюитт** (The gaseous oxidation of aliphatic alcohols. II. Ethyl alcohol: the products formed in the later stages of reaction. Cullis C. F., Newitt E. J.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A242**, № 1231, 516—533 (англ.)

Продуктами окисления $C_2H_5OH$ при 275 и 370° являются $CH_3CHO$, $H_2O_2$, $CH_3OH$, $CH_2O$, $H_2O$ и в небольших кол-вах $CH_4$, $H_2$ и $CO_2$. В смесях, богатых $C_2H_5OH$, потребление $O_2$ прекращается после максимума скорости роста давления и заменяется на пиролитич. р-цию с образованием эквивалентных кол-в в $CO$ и $CH_4$. Максим. конц-ия $CH_3CHO$ пропорциональна начальной конц-ии $C_2H_5OH$ и не зависит от конц-ии $O_2$. Небольшие добавки $CH_3CHO$ уменьшают период индукции и не влияют на скорость р-ции *w;* бо́льшие добавки увеличивают *w*. Конц-ия $CH_3CHO$ при максимуме *w* экспоненциально зависит от т-ры; температурный коэф. 4 *ккал/моль*. Увеличение т-ры снижает конц-ию $H_2O_2$ и не влияет на выход $CH_3CHO$ и $HCHO$. Промывка сосуда р-ром KCl резко уменьшает *w;* образования $H_2O_2$ не наблюдается. Добавки $CH_3OH$ не влияют на период индукции, но уменьшают *w*. Авторы предлагают механизм р-ции, по которому $CH_3CHO$ и $H_2O_2$ образуются как первичные продукты в неразветвленных цепях: $CH_3CH_2OH + HO_2 \rightarrow CH_3CHOH + H_2O_2$, $CH_3CHOH + O_2 \rightarrow CH_3CHO + HO_2$; $CH_3CHO$ окисляется по разветвленному механизму, приводящему к образованию продуктов, содержащих 1 атом С. Часть I см. РЖХим, 1957, 33968. А. Гагарина

31754. **Скорости рекомбинации замещенных ионов фенилглиоксилата с ионами гидроксония и дейтерония. Унтли** (Recombination rates of substituted phenylglyoxylate ions with hydronium and deuteronium ions. Wheatley Mary S.), Experientia, 1956, **12**, № 9, 339—340 (англ.; рез. нем.)

Исправлены найденные ранее (РЖХим, 1956, 57538) константы скорости рекомбинации аниона фенилглиоксилата с донорами протонов $H_3O^+$, $H_2O$ и $H_3BO_3$. Получены следующие значения констант: $3{,}9 \cdot 10^{11}$ *л/моль·сек*, $150/[H_2O]$ сек$^{-1}$, $4{,}41 \cdot 10^3$ *л/моль сек*. Измерены скорости рекомбинации фенилглиоксилат-ионов с $H_3O^+$ и $D_3O^+$ в нейтр. среде. Величина $k_H$ совпадает с величиной, найденной ранее в сильно щел. среде. Отношение $k_H/k_D = 4{,}7$. Определены константы скорости рекомбинации моно- и дизамещенных фенилглиоксиловых к-т (заместители — группы $CH_3$ и $CH_3O$). Влияние заместителей подчиняется правилу Гаммета. В. Пикаева

31755. **Изучение механизма и кинетики восстановления меди из аммиачных растворов под давлением водорода. Соболь С. И., Спиридонова В. И.,** Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1957, № 13, 102—114

Скорость восстановления Cu из медно-аммиачных р-ров под давлением $H_2$ 25—125 *атм* исследовалась в автоклаве при скорости вращения мешалки 1050—2250 об/мин. и 100—220°. Предшествующие восстановлению р-ции гидролиза осложняют процесс; авторы нашли, что уменьшению гидролиза способствуют повышение конц-ии $NH_4OH$ в р-ре и добавки сульфата $NH_4$ и других солей. Порошок металлич. Cu, добавленный в реакционную смесь, служит катализатором восстановления. Л. Обухова

31756. **Замечания к новым литературным данным об автоокислении. Абель** (Bemerkungen zu neuerer Literatur über Autoxydation. Abel E.), Monatsh. Chem., 1957, **88**, № 4, 708—711 (нем.)

Экспериментальные данные двух новых работ (РЖХим, 1957, 33977, 33978) подтверждают механизм р-ции автоокисления, предложенный автором ранее (РЖХим, 1956, 67887). Критикуется цепной механизм р-ции автоокисления $U^{4+}$, предложенный во второй работе. А. Ревзин

31757. **Дискуссия по статье: Абель «О механизме авторазложения гипохлорита до хлората». Д'Анс, Фрейнд** (Erwiderung zu der voranstehenden Bemerkung. D'Ans J., Freund H. E.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 7, 852—853 (нем.)

На основании эксперим. результатов, полученных авторами, высказан ряд замечаний, касающихся механизма р-ции $3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$, предложенного Абелем (РЖХим, 1958, 20668). Г. Королев

31758. **Кинетика реакции сульфита и бромата. Вильямсон, Кинг** (The kinetics of the reaction of sulfite and bromate. Williamson Frank S., King Edward L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 5397—5400 (англ.)

Кинетика окисления $H_2SO_3$ до $H_2SO_4$ с помощью $BrO_3^-$ изучалась в интервалах pH 3,4—7,4 при 25° и 1,7—4,5 при 0° в ацетатном и фосфатном буферных р-рах. Скорость р-ции следует 1-му порядку относительно конц-ий $S(4+)$ и $BrO_3^-$, не зависит от конц-ии буферного в-ва, приблизительно пропорциональна конц-ии $H^+$ при $4{,}4 > pH > 6{,}4$, а с ростом ионной силы р-ра уменьшается при pH 4,0 и увеличивается при pH 5,6. В р-ции образуется некоторое ($< 10\%$) кол-во $S(5+)$, вероятно, $S_2O_6^{2-}$. Авторы считают, что в разных областях pH р-ция протекает через два различных активированных комплекса строения $[HSO_3{+}BrO_3^{2-} + nH_2O]^{2+}$ и $[SO_2 \cdot BrO_3^{2-} + mH_2O]^{-}$, которые образуются в 1-й стадии, лимитирующей скорость р-ции. А. Ревзин

**31759. Кинетика реакций обмена между ионами $Fe(2+)$ и роданидными комплексами $Fe(3+)$. Лоренс** (The kinetics of the exchange reactions between ferrous ions and the ferric thiocyanate complexes. Laurence G. S.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 10, 1326—1333 (англ.)

Исследован изотопный обмен (ИО) между $Fe^{2+}$ и роданидными комплексами $Fe(3+)$, мечеными $Fe^{55}$, при т-рах 9,8 и 25°, ионной силе р-ров 0,5 и конц-ии $H^{+}$, 0,0967 *моль/л*. Рассчитаны константы бимолекулярных р-ций ИО (*л/моль сек*): А) между $Fe^{2+}$ и $Fe(SCN)^{2+}$. 12,2 при 0° и 41,5 при 25°, Б) между $Fe^{2+}$ и $Fe(SCN)_2^{+}$: 2,0 при 0° и 7,6 при 25°, В) между $Fe^{2+}$ и между свободными и гидролизованными ионами $Fe^{3+}$: 3,15 при 0° и 34,6 при 25°. Определены энергии активации р-ций: А 7,9 и Б 8,6 *ккал/моль*. При расчетах использовались ранее определенные константы образования роданидных комплексов железа (РЖХим, 1956, 68098). Метод разделения $Fe(3+)$ и $Fe(2+)$ опубликован ранее (РЖХим, 1955, 15962). Свет не влияет на скорость ИО. Малая зависимость кинетики ИО от характера комплексообразующих анионов подтверждает предположение об определяющем влиянии р-ции переноса атома H на скорость ИО (РЖХим, 1956, 57537). Б. Каплан

**31760. К вопросу о механизме каталазного действия аммиаката меди. Николаев Л. А.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1387—1394 (рез. англ.)

Обнаружено, что в присутствии аммиаката меди наблюдается каталитич. разложение $H_2O_2$, за ходом которого наблюдали титрованием непрореагировавшей $H_2O_2$ р-ром $KMnO_4$. Скорость р-ции растет с ростом конц-ии $H_2O_2$ до 0,2 *M* и далее остается постоянной. Кривая зависимости скорости от pH имеет максимум при pH 12. Зависимость константы скорости от т-ры выражается ур-нием Аррениуса с энергией активации 14 800 *кал/моль*. Р-ция не замедляется при добавлении метилметакрилата, что указывает на нецепной механизм разложения в отличие от цепного разложения $H_2O_2$ добавками $CuSO_4$. На основании полученных данных автор предполагает, что р-ция идет через образование промежуточного комплекса $(NH_3)_4Cu^{2+} \cdot HO_2^{-} \cdot H_2O_2$. Д. Кнорре

**31761. Кинетика гидролиза аденозинтрифосфата в щелочном растворе. Кутюр, Уэлле** (Cinétique de l'hydrolyse de l'adénosine triphosphate en solution alcaline. Couture A. M., Ouellet Ludovic), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 11, 1248—1253 (франц.)

Путем колориметрич. определения выделяющегося фосфата изучалась кинетика гидролиза аденозинтрифосфата в р-ре с pH 8,3—9 и ионной силой 0,106. Скорость р-ции пропорциональна $[H^{+}]$. Энтропия активации равна · 39,2 энтр. ед., энтальпия активации 29 200 *кал/моль*. Д. Кнорре

**31762. О механизме и кинетике цветного сочетания *п*-амино-N-диалкиланилинов в водном растворе. Эггерс** (Über den Mechanismus und die Kinetik der Farbkupplung von p-Amino-N-dialkylanilinen in wäßriger Lösung. Eggers J.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9—10, 987—998 (нем.)

Спектрофотометрически исследована кинетика окисления $K_2S_2O_8$ цветного проявителя *п*-амино-N,N-диэтиланилина (I) в водн. р-ре при pH 7,5 и 20° как в присутствии цветообразующих компонент (К) (1-нафтол, 1-нафтол-2-сульфокислота и 4-хлор-(4-бром)-окси-2-нафтойные к-ты), так и без них. Краситель начинает образовываться, когда появляется заметное кол-во конечного продукта окисления I — хинондиимина (II), а кол-во промежуточного продукта (семихинондиимин) уже заметно уменьшается. В дальнейшем кол-во красителя растет симбатно кол-ву II. Следовательно, образование красителя идет с II, без образования промежуточного продукта окисления К, причем в случае К, содержащих в положении 4 подвижные заместители (Cl, Br, $SO_3$, H), образуются непосредственно (с выделением молекулы к-ты) красители, тогда как с незамещ. К получаются лейкооснования, которые дальше окисляются до красителей. Н. Спасокукоцкий

**31763. К вопросу о механизме каталитической димеризации ацетилена. I, II. Хажакян Л. В.**, Докл. АН АрмССР, 1957, 24, № 2, 67—72; Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, 77—81 (рез. арм.)

*I*. Газоволюмометрически при постоянном давлении исследована скорость абсорбции $C_2H_2$ (I) в статич. условиях в установке, содержавшей концентрически расположенные круги фильтровальной бумаги, смоченной р-рами CuCl (1,94—5,34 *моль/л*) + $NH_4Cl$ (4,86—6,86 *моль/л*) + HCl (0,11 *моль/л*). Найдено, что 1-я быстрая стадия процесса — комплексообразование, а 2-я, медленная — димеризация. Анализ кинетич. кривых приводит автора к выводу, что активный купроацетиленовый комплекс содержит 2 иона Cu на 1 молекулу I и что при образовании этого комплекса вытесняются 2 иона $Cl^{-}$. Конц-ия этого комплекса в р-ре весьма невелика, а большая часть растворенного I находится в относительно устойчивом комплексе, в котором на одну молекулу I приходится 1 ион Cu. По мнению автора, именно вступление 2-го иона Cu приводит к ослаблению и разрыву одной из тройных связей в этом комплексе. Б. Вассерберг

*II*. Кинетика каталитич. р-ции димеризации I в присутствии CuCl, $NH_4Cl$ и HCl изучалась при 50—65°. Энергия активации р-ции 15,5 *ккал/моль*. При замене 10% $NH_4Cl$ на эквивалентное кол-во $CaCl_2$ или $MgCl_2$ уменьшается растворимость I и скорость р-ции. Автор считает, что при этом падает конц-ия кинетич. активного комплекса I вследствие затруднения доступа I к купрохлоридному иону и что в присутствии иона с большой плотностью заряда затрудняется доступ 2-го иона $Cu^{+}$, расслабляющего одну из П-связей в I. Полученные данные указывают на ионный механизм активации и димеризации I. А. Ревзин

**31764. Электрофильные реакции замещения. IX. Влияние заместителей на скорость реакций между перекисью водорода и бензолборной кислотой. Куйвила, Армор** (Electrophilic displacement reactions. IX. Effects of substituents on rates of reactions between hydrogen peroxide and benzeneboronic acid. Kuivila Henry G., Armour Albert G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5659—5662 (англ.)

Изучена кинетика р-ции $C_6H_5B(OH)_2$ (I) и *п*-$CH_3O$-, *п*-$CH_3$-, *п*-F-, *п*-Cl-, *м*-$CH_3O$-, *м*-F-, *м*-Cl-, *м*-Br- и *м*-$NO_2$-$C_6H_4B(OH)_2$ с $H_2O_2$ в 25%-ном спирт. р-ре при 25°. Предложен механизм р-ции из 5 стадий: $I + H_2O_2 \rightleftarrows H_2O + C_6H_5B(OH)OOH$ (II) $\rightleftarrows H^{+} + [C_6H_5B(OH)_2OOH]^{-}$ (III) (1); $III + H^{+} \xrightarrow{k_u} H_2O + [C_6H_5B^{-}(OH)_2O^{+}]$ (IV) $\rightarrow C_6H_5OB(OH)_2$ (V) (2); $III \xrightarrow{k_1} HO^{-} + IV$ (3); $III + I \rightleftarrows H_2O + [C_6H_5B^{-}(OH)_2OOB(OH)C_6H_5] \xrightarrow{k_2} IV + O^{-}B(OH)$-$C_6H_5$ (4); $II \rightarrow V$ (5). V быстро гидролизуется в $C_6H_5OH$ и борную к-ту; это преобладающая р-ция при pH 1—3. Р-ция (5) является кислотно-катализированной. Величины $\rho$ в ур-нии Гамметта для $k_1$ 0,071, для $k_2$ 0,28. Авторы считают, что в этих р-циях лимитирующей стадией является разрыв перекисной связи. Для $k_u$ $\rho = -0,044$, т. е. эта р-ция не зависит от природы заместителя. Это означает, что электронные эффекты в равновесии (1) и р-ции (2) почти полностью уравновешивают друг друга. В присутствии $H_3PO_4$ и $HClO_4$ для р-ции (5) $\rho = -1,12$ и $-1,27$ соответственно. Смещение электронов от заместителя к бензольному

кольцу является доминирующим фактором в стадии, лимитирующей скорость всей р-ции, но электромерное смещение электронов не играет значительной роли в переходном состоянии лимитирующей стадии. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 22386. А. Ревзин

31765. **Этерификация серной кислотой. Часть II. Этиловый спирт. Кларк, Вильямс** (Esterification by sulphuric acid. Part II. Ethyl alcohol. Clark D. J., Williams Gwyn), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4218—4221 (англ.)

Кинетика этерификации $C_2H_5OH$ (I) изучалась в р-рах $H_2SO_4$ (60—82%) при 25° и 70—93% при 0° по изменению конц-ии I. Р-ции этерификации и гидролиза следуют 1-му порядку относительно конц-ий I и $C_2H_5HSO_4$. Зависимость константы скорости этерификации $k$ от кислотной функции Гаммета $H_0$ при 25° до 80%-ной $H_2SO_4$ выражается ур-нием $\lg k = -0{,}955\,H_0 - 7{,}832$; при конц-иях $H_2SO_4$ выше 80% наблюдаются небольшие отклонения от этой прямой. Константа равновесия р-ции почти не зависит от начальной конц-ии I, но изменяется в ~ 10 раз в изученном интервале конц-ий $H_2SO_4$. Энергия активации этерификации в 69,7—80,7%-ной $H_2SO_4$ составляет 22,3—20,7, гидролиза 22,7—21,5 *ккал/моль*. Полученные результаты подтверждают механизм, предложенный ранее (часть I, РЖХим, 1957, 30004). А. Ревзин

31766. **Термическое разложение нитрата аммония. Роль азотной кислоты и воды. Смит** (The thermal decomposition of ammonium nitrate: the roles of nitric acid and water. Smith R. D.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 10, 1341—1345 (англ.)

Измерены конц-ии $HNO_3$ и $H_2O$ при разложении $NH_4NO_3$ под атмосферным давлением при 229—282°. В среде расплавленного $NH_4NO_3$ устанавливаются стационарные конц-ии $HNO_3$ и $H_2O$. Получено ур-ние $[HNO_3] = 10^{0,004}\exp(-6900/RT)$, где $[HNO_3]$ — мол. отношение $HNO_3$ к $NH_4NO_3$. С использованием литературных данных (РЖХим, 1958, 453) вычислена константа скорости $k$ ур-ния кислотного катализа — $(1/v)(da/dt) = k(a/v)[HNO_3]$, где $a$ — вес $NH_4NO_3$ в объеме $v$. Рассчитаны растворимости $S_{HNO_3}$ и $S_{H_2O}$ в расплавленном $NH_4NO_3$. $S_{HNO_3} = 10^{-8,197}\exp(11900/RT)$ и $S_{H_2O} = 10^{-5,357}\exp(5200/RT)$ моль моль$^{-1}$ (*см.* рт.ст.)$^{-1}$. Предполагается, что в расплавленном $NH_4NO_3$ азотная к-та полностью диссоциирована в избытке воды и катализатором является $H_3O^+$. А. Гагарина

31767. **Абсолютные скорости термического распада твердых веществ. Часть I. Пиролиз хлористого аммония на горячей пластине и пиролиз полиметилметакрилата (плексигласа) от горячей проволоки. Шулц, Деккер** (The absolute thermal decomposition rates of solids. Part I. The hot-plate pyrolysis of ammonium chloride and the hot-wire pyrolysis of polymethylmethacrylate (plexiglas IA). Schultz Robert, Dekker Albert O.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 260—267 (англ.)

По изменению размеров образца измерены линейные скорости пиролиза при разных т-рах керамич. пластины. Считается, что измеренная т-ра выше истинной, так как образец имеет меньшую т-ру за счет эндотермич. р-ции $NH_4Cl$(тв.) → $NH_3$(газ) + HCl(газ) — 39,4 *ккал*, идущей между нагретой пластиной и образцом. Предложена трехстадийная схема разложения: 1) $NH_4{}^+Cl^- \rightleftarrows H_3N - H^+Cl^-$; 2) $H_3N - H^+\,Cl^- \rightleftarrows H_3N - H - Cl$; 3) $NH_3$(газ) $\rightleftarrows H_3N - H - Cl \rightleftarrows$ HCl(газ). 1 стадия: нормальная кристаллич. решетка. 2 стадия: переориентировка ионных пар на поверхности до структуры с наименьшей энергией активации для последующего испарения. 3 стадия: состояние с законченными внутриионными переходами электронов; сообщение энергии, равной приблизительно энергии адсорбции, снимает эти комплексы с поверхности. Дальнейшие р-ции не влияют на скорость разложения. Вычисленная энергия активации (11,2 *ккал/моль*) согласуется с эксперим. данными (10,2 *ккал/моль* — метод горячей пластины и 13,5 *ккал/моль* — метод сублимации в вакууме). Скорость линейного разложения, вычисленная по теории абс. скоростей р-ции из этой схемы в предположении, что разложение идет в мономолекулярном слое на поверхности, без учета обратных р-ций хорошо согласуется с экспериментом. Полученное экспериментально выражение для линейной скорости деполимеризации плексигласа сравнивается с вычисленными по теории абс. скоростей р-ции по трем схемам (Taylor H. S., Tobolsky A. V., J. Amer. Chem. Soc., 1945, 45, 2063—2067; Grassie N., Melville H. W., Proc. Roy. Soc., 1949, A199, 1—55; РЖХим, 1955, 1934; Grassie N., Melville H. W., Bull. Soc. Chim. Belges, 1948, 57, 142—153) и довольно хорошо согласуется с ними. А. Борисов

**31768. Изучение механизма реакции Зандмейера. Нонхебел, Уотерс** (A study of the mechanism of the Sandmeyer reaction. Nonhebel D. C., Waters W. A.), Proc. Roy. Soc., 1957, A242, № 1228, 16—27 (англ.)

С целью подтверждения радикального механизма р-ции Зандмейера, (Waters W. A., J. Chem. Soc., 1942, 266) изучена полимеризации (П) акрилнитрила и метилметакрилата в присутствии солей диазония $RC_6H_4 \cdot N_2 \cdot BF_4$, где R — *n*-$NO_2$, *n*-Cl, H и *n*-$CH_3O$. При добавлении CuCl или порошка Cu в к-тах HCl или $H_2SO_4$ происходит немедленная П; в присутствии $FeSO_4$ или $NaH_2PO_4$ П идет медленнее; прибавление $C_2H_5OH$ или $(CH_3)_2CO$ к этим смесям полностью подавляет П. Эти данные указывают на образование свободных ароматич. радикалов из солей диазония в ходе р-ции Зандмейера. Медленная П идет также в присутствии солей с электрофильными заместителями ($NO_2$, Cl) без добавок восстановительных катализаторов. Определение мол. веса полимеров, образующихся при добавлении CuCl, и содержания ароматич. групп в них показывает, что образование свободных радикалов идет в значительной степени и максимально для R-*n*-Cl. Добавление $CuCl_2$ уменьшает мол. вес полимера. Изучение конечных продуктов р-ции Зандмейера показывает, что при малых конц-иях ди-*азо*-соединений (≈ 0,01 *M*) избыток $Cu^{2+}$ над $Cu^{1+}$ благоприятствует образованию ароматич. хлоридов, в то время как в отсутствие $Cu^{2+}$ главными продуктами являются диарилы и *азо*-соединения. Увеличение конц-ии ди-*азо* соединения до ~ 0,1 *M* ведет к увеличению выхода ароматич. хлоридов даже в отсутствие $Cu^{2+}$. Авторы считают, что опытные данные полностью подтверждают механизм, в котором 1-я стадия протекает по ур-нию $Ar \cdot N_2^+ + Cu \rightarrow Ar\cdot + N_2 + Cu^{2+}$, после чего следует $Ar\cdot + CuCl_2 \rightarrow ArCl + CuCl$. А. Ревзин

**31769. Окисление олефинов. Бен, Скерроу** (The oxidation of olefins. Bawn C. E., Skirrow G.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 521—529 (англ.)

**31770. Относительная реакционная способность многоядерных ароматических систем. Сольволиз α-арилэтилхлоридов. Берлинер, Ши Нань** (Relative reactivities of polynuclear aromatic systems. The solvolysis of α-arylethyl chlorides. Berliner Ernst, Shieh Nan), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3849—3854 (англ.)

Изучена кинетика сольволиза 13 α-арилэтилхлоридов $ArCHClCH_3$ в 80 или 90%-ном водн. ацетоне при разных т-рах. Константа скорости $k \cdot 10^5$ (сек.$^{-1}$), отнесенная к 25° и 80%-ному ацетону, изменяется от

0,0679 до 1640 в следующем ряду арилов: фенил, 2-фенантрил, 2-нафтил, 9-фенантрил, 4-бифенилил, 3-фенантрил, 1-нафтил, 2-кризенил, 2-антрил, 1-антрил, 2-флуоренил, 3-пиренил, 9-антрил (I). Р-ция хорошо следует 1-му порядку, но на скорость р-ции I влияет конц-ия $Cl^-$. Энергии активации лежат в интервале 17,0—22,9 *ккал/моль*, энтропии активации отрицательны и уменьшаются в менее водн. р-рителе. По зависимости $\lg(k/k_0)$ от разности энергии локализации $(E - E_0)$, где $k_0$ и $E_0$ — константа скорости и энергия локализации для $C_6H_6$, изученные в-ва образуют две параллельные прямые с наклоном 4,82, причем прямую с меньшей реакционной способностью составляют в-ва с α-нафталиноподобной структурой. Константы скорости сопоставлены также с другими теоретич. параметрами. А. Ревзин

31771. **Сольволиз алкилборатов. Катализ аминами и фенолами. Денсон, Кроуэлл** (Solvolysis of alkyl borates. Catalysis by amines and phenols. Denson Clinton L., Crowell Thomas I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 21, 5656—5658 (англ.)

Кинетика сольволиза *втор*-бутилбората с образованием этилбората изучалась в р-рах $C_2H_5OH$ в присутствии разных аминов и фенолов при 25° (РЖХим, 1957, 47797). Константа скорости р-ции $k$ следует ур-нию $k = k_0 + k_c\ (C)$; $k_0 = 0{,}0226$ мин.$^{-1}$ ($C$ — конц-ия катализатора). Катализаторы по величине $k_c$ (517—0 *л/моль мин*) располагаются в ряд: *н*-$C_4H_9NH_2$ > > *трет*-$C_4H_9NH_2$ > $(C_2H_5)_3N$ > $CH_3CO_2^+$ > *n*-толуидин > > $C_6H_5NH_2$ > пиридин > 2,6-диметилпиридин > > *n*-$ClC_6H_4NH_2$ > *n*-$NO_2C_6H_4OH$ > $C_6H_5OH$ > $H_2O$ > > *n*-$NO_2C_6H_4NH_2$ > $C_2H_5OH$ > KSCN. При совместном присутствии $C_6H_5OH$ и $C_6H_5NH_2$ они аддитивно катализируют р-цию. $\lg k_c$ линейно зависит от $pK_b$ $H_2O$ и $pK_b$ $C_2H_5OH$, т. е. катализ следует закону Бренстеда. Наибольшие отклонения от этой зависимости проявляют $(C_2H_5)_3N$ и 2,6-диметилпиридин, что объясняется стерич. затруднениями. А. Ревзин

31772. **Гидролиз N-ацетил- и N-диизопропилфосфоримидазолов. Аткинсон, Грин** (The hydrolysis of N-acetyl- and N-di-isopropylphosphorylimidazoles. Atkinson B., Green A. L.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 10, 1334—1340 (англ.)

Кинетика гидролиза N-ацетил- (I) и N-диизопропилфосфоримидазола (II), имеющих группы, сходные с группами в ацилированных гидролитич. энзимах, изучалась при разных pH и т-рах манометрически (по выделению $CO_2$ из карбонатных буферных р-ров), спектрофотометрически и колориметрически. Скорость гидролиза следует 1-му порядку относительно конц-ий I и II. Энергия активации гидролиза I в разных буферных р-рах в интервале 20—38° при pH 7,6 составляет 11,6—10,2 *ккал/моль*. Гидролиз II сильно ускоряется в присутствии пиколингидроксамовой к-ты и дигидроксииминоацетона (каталитич. константы при 38° 1,8 и 5,0 *л/моль мин* соответственно), а с увеличением pH в основном замедляется. Скорость гидролиза не меняется в присутствии веронала, в то время как буферные р-ры на основе фталата, бората и глицина ускоряют р-цию. Свойства изолированных I и II не полностью соответствуют свойствам ацилированных диалкилфосфорилованных активных центров холинэстеразы. А. Ревзин

31773. **Кинетические изотопные эффекты $C^{14}$ в реакциях нуклеофильного замещения. Бендер, Хог** (Carbon-14. kinetic isotope effects in nucleophilic substitution reactions. Bender Myron L., Hoeg Donald F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 21, 5649—5654 (англ.)

При 25° константы скоростей равны (*л/моль/сек*) для р-ций $C^{14}H_3J$ с триэтиламином (I) в бензольном р-ре 0,00145, с $OH^-$ в 50%-ном водн. р-ре диоксана 0,000238, с пиридином (II) в бензольном р-ре 0,0000175 и с $Ag^+$ в водн. р-ре этанола 0,013; изотопные эффекты углерода $(k_{12}/k_{14})$ для тех же р-ций: с I 1,102, с $OH^-$ 1,088, с II 1,142, с $Ag^+$ 1,086. Теоретич. расчет изотопных эффектов для обоих механизмов нуклеофильного замещения: с разрывом ($S$ 1) и без разрыва ($S_N2$) связей в переходном состоянии, дает результаты, различающиеся на ⩽3%. Б. Каплан

31774. **Кинетика некоторых органических реакций, проводимых при повышенных давлениях. Хаман, Теплицкий** (The kinetics of some organic reactions under pressure. Hamann S. D., Teplitzky D. R.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 114—121 (англ.)

Изучено влияние давления $p$ на скорость р-ций присоединения йода к аллиловому спирту (1), брома к стильбену (2) и на скорость трех р-ций Меншуткина $C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3J$ (или $C_2H_5Br$, или $C_2H_5J$). Предполагается, что р-ции (1) и (2) протекают через образование ионного переходного состояния и поэтому увеличение $p$ должно их ускорять. Р-ция (1) проводилась в р-рителях $H_2O$ и $CH_3NO_2$ при 0°. В воде $-d[I_2]/dt = k_1[I_2][A]$, где [A] — конц-ия спирта. $k_1$ увеличивается в 4,5 раза при изменении $p$ от 1 до 3000 *атм*. В $CH_3NO_2$ $-d[I_2]/dt = k_1'[I_2]^2[A]$. $k_1'$ увеличивается в ~9 раз при увеличении $p$ от 1 до ~2500 *атм*. Р-ция (2) проводилась в $CH_3OH$ при 0°. Найдено $-d[Br_2]/dt = k_2 \cdot [Br_2]$[стильбен] и растет в ~ 6 раз при увеличении $p$ от 1 до 3000 *атм*. Р-ции Меншуткина (25°) ускоряются в сотни раз при увеличении $p$ от 1 до 15 000 *атм*. Замена $CH_3J$ на $C_2H_5J$ еще больше увеличивает влияние $p$ на скорость р-ций. С. Поляк

31775. **Термическое изучение реакции между фенолом и формальдегидом. Влк** (Eine thermochemische Studie der Reaktionen zwischen Phenol und Formaldehyd. Vlk Oldřich), Plaste und Kautschuk, 1957, **4**, № 4, 127—129, 163 (нем.)

Значения энергии активации (*ккал/моль*) р-ции фенола (I) с формальдегидом (II) при мол. отношениях I : II 1 : 0,8; 1 : 1,25; 1 : 1,5 и 1 : 2 равны соответственно при катализаторе HCl и т-ре 76—86°, 20; 20,4; 23,7; 23,5; при катализаторе $NH_3$ и т-ре 80—86° 16,9; 17,5; 18,5; 18,2. Теоретич. значение теплового эффекта р-ции I с II равно 23,5 *ккал/моль* и складывается из теплоты присоединения (4,8 *ккал/моль*) и теплоты конденсации (18,7 *ккал/моль*). Максим. значение теплового эффекта р-ции I с II наблюдается при мол. отношении I : II = = 1 : 0,84, что совпадает с данными других авторов (РЖХим, 1954, 21385). И. Туторский

31776. **Холодные пламена при окислении бутана. Бардуэлл** (Cool flames in butane oxidation. Bardwell J.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 529—534 (англ.)

Определены области медленного окисления, воспламенения и холодных пламен (одного или нескольких) (ХП) при окислении *н*-бутана. В области 5 ХП частота возникновения ХП экспоненциально зависит от т-ры и изменяется при изменении давления бутана и $O_2$. Конц-ия перекисей сильно увеличивается в 1-м ХП и падает во 2-м ХП. Альдегиды накапливаются на протяжении всей р-ции. Добавки $CH_3CHO$ снижают период индукции τ и не меняют последующую скорость окисления $w$, добавки $CH_2O$ увеличивают τ и $w$. При добавках инертных газов 2-е ХП не наблюдается. З. Майзус

31777. **Воздействие добавок углеводородов на концентрационные пределы распространения пламени в газовых смесях, содержащих водород. Блюмберг Э. А., Васильев В. И., Эмануэль Н. М.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1172—1180

Изучено действие различных ингибиторов на концентрационные пределы распространения пламени

(РП) в горючих смесях (комнатная т-ра, давл. 760 *мм* рт. ст.) в стеклянных сферич. сосудах диам. 8 *см* при поджигании смесей высоковольтной искрой. По мере разбавления смесей $H_2$-воздух азотом область РП сужается, и при добавке 65% $N_2$ РП прекращается независимо от соотношения между $H_2$ и воздухом. Добавка 10% $CCl_4$ сужает область РП и снижает кол-во $N_2$, необходимое для полного пассивирования смесей $H_2$-воздух, с 62 до 42%. Добавки $CH_4$, $C_3H_8$, *н*-$C_4H_{10}$, *изо*-$C_4H_{10}$ и $C_6H_6$ значительно снижают величину верхнего концентрационного предела РП смесей $H_2$-воздух. Ингибирующее действие $C_3H_8$ на смеси $H_2$-$Cl_2$ и $H_2$-NO одинаково и значительно слабее, чем на смеси $H_2$-воздух. При ингибировании смесей $H_2$-воздух добавками углеводородов ингибирующее действие добавки возрастает с конц-ией ее лишь до некоторой предельной величины. Такая предельно заингибированная смесь $H_2$-воздух, по мнению авторов, адекватна смеси воздух углеводород, пассивированной $H_2$; обнаружено, что смеси углеводород-воздух полностью пассивируются одинаковыми добавками $H_2$ и $N_2$. По мнению авторов, ингибирующее действие углеводородов обусловлено не изменением тепловых параметров системы, а взаимодействием молекул углеводорода с активными центрами (H, OH) цепной р-ции в зоне пламени; при больших добавках углеводородов цепная разветвленная р-ция окисления $H_2$ практически полностью заторможена; по мере дальнейшего увеличения добавки решающую роль начинает играть горение добавленного углеводорода, а $H_2$ в этом случае выступает в качестве инертного разбавителя.

Г. Королев

31778. **Исследование диффузионных пламен. I. Диффузионное пламя метана. II. Диффузионные пламена некоторых простых спиртов. Смит, Гордон. III. Диффузионные пламена бутанолов. Смит, Гордон, Хант** (Studies of diffusion flames. I. The methane diffusion flame. II. Diffusion flames of some simple alcohols. Smith S. Ruven, Gordon Alvin S. III. The diffusion flames of the butanols. Smith S. Ruven, Gordon Alvin S., Hunt Maynard H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 759—763; № 8, 1059—1062; 1957, **61**, № 5, 553—558 (англ.)

*I.* Масс-спектрометрически определялся состав продуктов диффузионного пламени (ДП) $CH_4$. Распределение т-ры в ДП измерялось с помощью Pt—Pt-Rh-термопар — без покрытия и с кварцевым покрытием. По мере удаления от оси ДП к его краю снижаются конц-ии углеводородных компонентов — $CH_4$, $C_2H_4$, $C_2H_6$ и метилацетилена; конц-ии $C_2H_2$ и CO проходят через максимум; конц-ии $CO_2$ и $N_2$ возрастают. Данные анализа указывают на быстрый пиролиз $CH_4$ во внутренней зоне ДП. Низкая конц-ия $H_2$, не соответствующая убыли $CH_4$, объясняется диффузией $H_2$ из зоны пиролиза в зоны с избытком $O_2$. Константы равновесия водяного газа, рассчитанные по составу продуктов, соответствуют т-рам, превышающим непосредственно измеренные на 300—400° по оси ДП и на 125—200° у края, что указывает на отсутствие полного равновесия в ДП. Следы $CH_2O$, обнаруженные в ДП, не оказывают влияния на превращение $CH_4$; авторы предполагают, что оно происходит с участием $O_2$ и свободных радикалов.

*II.* Исследовались пламена $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, *н*-$C_3H_7OH$ и *изо*-$C_3H_7OH$. Так же, как в пламенах углеводородов, сгорание начинается с пиролиза, первичными продуктами которого в данном случае являются альдегиды, кетоны и углеводороды. Далее происходит распад этих в-в до CO, $H_2$ и C и окисление последних до конечных продуктов. В пламени $CH_3OH$ не образуется C. Авторы предполагают, что инициирование осуществляется радикалами, диффундирующими из более горячих зон пламени.

*III.* Исследовались ДП первичного, вторичного, третичного и изо-бутанолов. Наблюдаемая последовательность образования различных продуктов рассматривается как подтверждение того, что горение в ДП инициируется окислительным крекингом спирта с последующим пиролизом продуктов и образованием $CH_2O$ и свободных радикалов H, OH и $CH_3$. А. Соколик

31779. **Гашение пламен пылеобразными веществами. Буше, Дельбурго, Лаффитт** (Sur l'extinction des flammes par les substances pulvérisées. Bouchet Robert, Delbourgo Ralph, Laffitte Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 17, 2152—2154 (франц.)

Исследовалось тушащее действие (ТД) солей Na и K на пламена смесей $CH_4$ и $C_3H_8$ с воздухом. ТД солей Na при больших размерах частиц (100—75 μ) меньше, чем ТД солей K; с уменьшением размеров частиц разница в ТД уменьшается. Для частиц < 25 μ ТД обеих солей почти одинаково. ТД оксалатов даже при крупных частицах гораздо сильнее, чем ТД других солей с самыми мелкими частицами.

А. Борисов

31780. **Измерение давления в точке Жуге для взрывчатых веществ. Дил** (Measurement of Chapman—Jouguet pressure for explosives. Deal W. E.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 796—800 (англ.)

Путем измерения скорости алюминиевых пластин, отлетающих от свободной поверхности ВВ, определены давления в точке Жуге ($10^3$ *атм*): для гексогена (плотность 98% от плотности кристалла) 338, для ТНТ (плотность 99% от плотности кристалла) 189, для состава Б (64% гексогена и 36% ТНТ) 292. А. Борисов

31781. **Фронт детонационной волны при идеальной и неидеальной детонациях. Кук, Хорсли, Киз, Партридж, Урзенбах** (Detonation wave fronts in ideal and nonideal detonation. Cook Melvin A., Horsley G. Smoot, Keyes Robert T., Partridge William S., Ursenbach Wayne O.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 3, 269—277 (англ.)

Получены формы фронта детонационных волн для большого кол-ва детонирующих зарядов твердых ВВ (насыпных, прессованых и плавленых, без оболочек или в тонких бумажных и целлофановых оболочках) при различных диаметрах *d*, длинах *L* и плотностях зарядов. Фронт оказался частью сферы, радиус которой (при малых *L*) равен *L*; детонационная волна в этом случае нестационарна. При увеличении радиуса происходит переход от сферич. распространения волны к стационарному с искривленным фронтом и постоянным радиусом кривизны.

А. Борисов

31782. **Чувствительность ВВ к чистым ударным волнам. Гей, Беннет** (Sensitivity of explosives to pure shocks. Gey William A., Bennet Arthur L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1979—1980 (англ.)

Взрыв ВВ, помещенного в торце ударной трубки, инициировался отраженными ударными волнами. Время от момента прихода на торец ударной волны до прихода волны разрежения изменялось от 60 до 120 *мсек*, для чисел Маха 5—7. Исследованы стифнат свинца (I), 4,6-динитробензол-2-диазо-1-оксид (II), тетрацен, нитрозогуанидин, азид свинца, нитроглицерин; наиболее чувствительны I и II. Чувствительность не зависит от площади ВВ, воспринимающей волну, но зависит от плотности ВВ. Инициирование всегда происходило в момент прихода ударной волны на торец.

А. Борисов

31783. **Мгновенная рентгеновская съемка для исследования передачи детонации предохранительных взрывчатых веществ. Аренс, Эйц** (Röntgenblitzaufnahmen zur Untersuchung der Detonationsübertragung bei Wettersprengstoffen. Ahrens Hans,

Eitz Ernst), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 5, 635—642. Diskuss., 642 (нем.)

Описана методика съемок явлений, происходящих при передаче детонации от стандартных зарядов в смеси порошкообразных ВВ состава $NH_4Cl$-нитроглицерин. Авторы считают, что энергия инициирующего заряда расходуется на сжатие слоя в-ва, на отражение волны от этого слоя в продукты детонации инициатора и на возбуждение новой детонационной волны в исследуемом в-ве. А. Борисов

31784. **Измерение скоростей и формы детонационных волн при разных диаметрах зарядов и определение скоростей реакции в ТНТ. Кук, Хорсли, Партридж, Урзенбах** (Velocity-diameter and wave shape measurements and the determination of reaction rates in TNT. Cook Melvin A., Horsley G. Smoot, Partridge W. S., Ursenbach W. O.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 60—67 (англ.)

Для зарядов насыпного ТНТ низкой плотности с различными размерами зерен получены зависимости скорости детонации $D$ и формы волны или радиуса кривизны от диаметра заряда $d$ (в пределах от крит. $d_{кр}$ до миним. $d$, при котором возможна детонация с максим. теоретич. скоростью). Радиус кривизны изменялся от 0,7 $d$ при $d_{кр}$ до 1,9 $d$ при $d = 20$ *см* для самого крупнозернистого ТНТ. Авторы считают, что р-ция в детонационной волне протекает по модели поверхностного выгорания зерен ВВ (Eyring и др., Chem. Revs, 1949, 45, 16). Зоны р-ции, вычисленные по моделям сопла и искривленного фронта, в 10—20 раз меньше величин, измеренных по изменению давления и вычисленных из экстраполяции данных по изотермич. разложению. Авторы предлагают геометрич. модель детонации, согласующуюся с эксперим. данными по определению длины зоны р-ции и зависимости $D$ от $d$. Константа скорости р-ции, полученная из геометрич. модели и коволюмного ур-ния состояния, совпадает с константой, полученной экстраполяцией данных по изотермич. разложению ТНТ. А. Борисов

31785. **Кинетика окисления пиролитического углерода. Чжэнь Мэй-цзюэ, Кристенсен, Эйринг** (Kinetics of the oxidation of pyrolytic carbon. Chen Mei Chio, Christensen Carl J., Eyring Henry), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 11, 1146—1148 (англ.)

Слой пиролитич. углерода толщиной $2 \cdot 10^{-4}$ *см*, нанесенный на керамич. цилиндр, нагревали в струе $O_2$ при 350—550°. Скорость окисления углерода регистрировалась по изменению электропроводности углеродного покрытия. Окисление следует 1-му порядку по давлению $O_2$; энергия активации 21 *ккал/моль*, энтропия активации равна —28 энтр. ед. Авторы предполагают, что адсорбированный на поверхности углерода $O_2$ образует промежуточные комплексы с активными центрами поверхности, или находящиеся в равновесии с исходными в-вами, или мгновенно превращающиеся в конечные продукты ($CO$ и $CO_2$). Г. Королев

31786. **Неисследованная область: поверхность реагирующего твердого тела. Андерсон** (Terra incognita: the surface of a reacting solid. Anderson J. S.), Austral. J. Sci., 1957, **19**, № 3a, p27—p33 (англ.)

Вступительный доклад на секции химии XXXII собрания Австралийской и Новозеландской ассоциации по развитию науки 16—23 января 1957 г.

31787. **Термическое разложение гексагидрата трифосфата натрия. Зетлмойер, Шнейдер, Андерсон, Фукс** (The thermal decomposition of sodium triphosphate hexahydrate. Zettlemoyer A. C., Schneider C. H., Anderson H. V., Fuchs R. J.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 991—994 (англ.)

При 85—120° изучена кинетика термич. разложения порошка $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ с диаметрами частиц $< 0,05$ *мм*. Состав продуктов р-ции определялся химически и рентгенографически. Р-ция следует 1-му порядку. При 95—105° образуется $Na_4P_2O_7$, при 110—120° — $Na_3HP_2O_7 \cdot H_2O$. Энергия активации $E$ при т-рах $< 105$—110° 41,5, при более высоких т-рах 18,4 *ккал/моль*. Изменение скорости р-ции при 110°, по мнению авторов, может быть связано с изменением скорости диффузии выделяющихся молекул воды через кристалл. А. Ревзин

31788. **Структура и стабильность неорганических азидов. Эванс, Йоффе** (Structure and stability of inorganic azides. Evans B. L., Yoffe A. D.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A238**, № 1215, 568—574 (англ.)

Проведено качеств. сопоставление термич. стабильности и кристаллич. структуры азидов и изоэлектронных с ними цианатов, тиоцианатов и фульминатов K, Mg и Ag. Для всех исследованных соединений стабильность убывает по мере возрастания ионизационного потенциала металла. Н. Бахман

31789. **О механизме окисления металлов. Вермилиа** (On the mechanism of the oxidation of metals. Vermilyea D. A.), Acta metallurgica, 1957, **5**, № 9, 492—495 (англ.; рез. франц., нем.)

Автор предполагает, что при низкотемпературном окислении металла образование катионнопроводящего окисла происходит только на поверхности раздела окисел — атмосфера. Показано, что в пленках окисла с превалирующей катионной проводимостью почти не должны появляться напряжения, т. е. не должно выполняться правило Пиллинга— Бедвортса, а в металлич. основе не должны возникать поры и вакансии. Скорости окисления на различных гранях кристаллов различны. Аналогичные заключения автор делает и относительно металлов, образующих окислы с превалирующей анионной проводимостью, для которых, по его мнению, тоже не должно выполняться правило Пиллинга — Бедвортса. Л. Ф.

31790. **Окисление сульфида таллия (1+). VI. Химизм и кинетика окисления при повышенных температурах. Рёйтер, Леви** (Über die Oxidation des Thallium(1)-sulfids. VI. Chemismus und Kinetik der Oxydation bei höheren Temperaturen. Reuter Bertold, Levi Hans Wolfgang), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **291**, № 5-6, 239—253 (нем.)

Изучено окисление $Tl_2S$ (I) кислородом при 250° и давлении $O_2$ 100—200 *мм* рт. ст. Окисление протекает в первые 10—30 мин. с большой скоростью, затем скорость резко уменьшается и процесс практически останавливается задолго до полного окисления I. Продолжительность периода быстрого окисления и кол-во поглощенного при этом $O_2$ для различных образцов I различны. Конечным продуктом окисления I является $Tl_2SO_4$ (**II**). Рентгенографически установлено, что в начальный период окисления образуются заметные кол-ва $Tl_2SO_2$ (**III**); одновременно аналитически обнаружено значительное содержание в продукте ионов $SO_3^{2-}$, образование которых следует приписать, по мнению авторов, взаимодействию **III** с $H_2O$ в условиях анализа. При кратковременном окислении I при 200° установлено образование $Tl_2O$ (**IV**) и $Tl_2S_2O_3$ (**V**). На основании полученных результатов сделан вывод, что окисление **I** при 250° в основном происходит через промежуточное образование **IV** и **V**, которые, взаимодействуя между собой с большой скоростью, дают **III**, окисляющийся более медленно в **II**. Авторы приходят к выводу, что лимитирующей стадией окисления I при 250° является адсорбция $O_2$ на его поверхности. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 5300. М. Сахаров

31791. **Реакция кислых газов со стеклом пирекс. Богс, Райан, Пик** (The reaction of acid gases

with pyrex glass. Boggs James E., Ryan Lynda L., Peek Laurel), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 825—827 (англ.)

Найдено, что газообразный HBr реагирует со стеклом сорта пирекс 7220 с образованием слоя NaBr на поверхности стекла. При давлении HBr 50 *мм* рт. ст. измерены константы скорости при 300—400°. Энергия активации этой р-ции 17 *ккал/моль*. При тех же условиях не удалось обнаружить заметной р-ции $H_2S$, $SO_2$ или $CH_3Cl$ со стеклом указанного сорта. Авторы предлагают следующий механизм р-ции НГ (Г — галоид) со стеклом. НГ растворяется в слое воды, прочно адсорбированной стеклом, с образованием ионов $H_3O^+$ и $Г^-$. Протоны из ионов $H_3O^+$ диффундируют в глубь стекла, с той же скоростью в противоположном направлении диффундируют ионы $Na^+$. При достаточно высоком содержании ионов $H_3O^+$ скорость р-ции лимитируется скоростью диффузии ионов $Na^+$ и, следовательно, не должна зависеть от давления НГ. Эксперимент подтвердил этот вывод. По мнению авторов, проведенные ими опыты по изотопному обмену Cl между HCl и $CH_3Cl$ показывают, что эта р-ция идет через образование слоя NaCl на стенках сосуда. См. также РЖХим, 1958, 7195. В. Фролов

31792. **Кинетика пирогидролиза фторида кальция и флюорита в динамических условиях. Михайлов М. А.**, Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 9, 64—68

Изучена кинетика пирогидролиза фтористого кальция и флюорита в динамич. условиях при 1050—1250°. При 1250° р-ция пирогидролиза флюорита описывается кинетич. ур-нием Колмогорова — Ерофеева со значением *n*, близким к единице. С понижением т-ры сокращается область применимости этого ур-ния, причем для конечной части процесса наблюдаются отклонения в сторону возрастания величины *n*. Последнее вызвано влиянием твердого продукта р-ции, которое особенно сказывается при низких т-рах. Резюме автора

31793. **Адсорбция газов на смешанном Cu — MgO-катализаторе. Поттер, Сасман** (Gas adsorption on a copper-magnesia catalyst. Potter Charles, Sussman M. V.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1763—1768 (англ.)

При 0°; 56; 100° и давл. 28—793 *мм* рт. ст. объемным методом изучена адсорбция $C_2H_6$, $C_2H_4$, $C_3H_8$, $C_3H_6$, *н*-$C_4H_{10}$ и $H_2$ на смешанном катализаторе Cu—MgO (в восстановленном (активном) и окисленном (неактивном) состояниях). Адсорбционная способность снижается с уменьшением числа атомов С; менее всех адсорбируется $H_2$. Результаты соответствуют физ. адсорбции. Хим. адсорбция непредельных углеводородов не наблюдалась. Почти все эксперим. данные лучше всего укладываются в ур-ние изотермы Фрейндлиха, но удовлетворительно согласуются также с ур-ниями Поляни, Лангмюра и Брунауэра — Эммета — Теллера. Изотермы адсорбции углеводородов и вычисленные из них величины уд. поверхности мало изменяются при переходе от восстановленного к окисленному состоянию катализатора; адсорбция $H_2$ при этом уменьшается на 95%. Изостерные теплоты адсорбции не согласуются с величинами, вычисленными ранее из кинетич. данных. Авторы указывают, что адсорбционная емкость и уд. поверхность не могут служить для характеристики активности катализаторов. С. Киперман

31794. **Активирование молекул на поверхности катализаторов. I. Хемосорбция простых молекул. Зурман, Ведлер** (Die Aktivierung von Molekeln an Katalysator-Oberflächen. I. Chemisorption einfacher Molekeln. Suhrmann R., Wedler G.), Umschau, 1957, 57, № 19, 583—585 (нем.)

Кратко изложены результаты измерений изменения сопротивления тонких Ni-пленок при адсорбции на них $H_2$, $O_2$, CO, $H_2O$ и $CO_2$. Полученные данные позволяют, по мнению авторов, сделать вывод, что в основе активирования молекул при гетерог. катализе лежит электронное взаимодействие между адсорбированными молекулами и поверхностью катализатора; в каждом частном случае можно установить направление смещения электронов, обусловленного этим взаимодействием. М. Сахаров

31795. **Исследование связи между электропроводностью, адсорбционными и сенсибилизирующими свойствами окиси цинка. I. Электронные явления в ZnO при адсорбции кислорода. II. Электронные явления в ZnO при каталитических и фотокаталитических процессах в газовой фазе. Мясников И. А.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 8, 1721—1731; № 9, 2005—2011 (рез. англ.)

*I.* Изучена связь между электропроводностью (σ) тонких поликристаллич. пленок ZnO (I) и адсорбцией на них $O_2$ при 250—600° и давлениях $O_2$ ($P_{O_2}$) $10^{-3}$—1 *мм* рт. ст. Показано, что зависимость между равновесной σ и $P_{O_2}$ имеет вид $(\sigma/\sigma_0)^2 = k/P_{O_2}$, где $k$ — константа, $\sigma_0$ — электропроводность образца I до впуска $O_2$. σ изменяется со временем ($t$) при адсорбции $O_2$ по закону $\sigma_0/\sigma = k_1t + \text{const}$, при десорбции — по закону $\ln(1 - \sigma/\sigma_0) = -k_2t + \text{const}$, где $k_1$ и $k_2$ — соответственно кинетич. постоянные адсорбции и десорбции. Энергии активации адсорбции и десорбции $O_2$, по данным измерений σ, равны соответственно 8 и 23 *ккал*. Теплота адсорбции, рассчитанная из кинетич. данных, равна 15 *ккал/моль*, рассчитанная из данных по равновесию, 12—14 *ккал/моль*. Автор предполагает, что элементарный акт хемосорбции $O_2$ состоит в связывании молекулами $O_2$ свободных электронов I и ионов $Zn^+$ с образованием нестойкого поверхностного соединения ($Zn^+O_2^-$) и что при хемосорбции $O_2$ на ZnO адсорбционные силы имеют электростатич. характер.

*II.* Показано, что при фотодесорбции $O_2$ с I закономерности для зависимости электропроводности (σ) от интенсивности освещения и для кинетики фотопроводимости I аналогичны закономерностям, найденным ранее (Mollwo A., Ann. Phys., 1948, 3, 223, 240) для собственной фотопроводимости I. По мнению автора, в основе фотодесорбции $O_2$ с I и собственного фотоэффекта I лежит один и тот же механизм (возможно, экситонный) передачи световой энергии к примесным донорным центрам $Zn^+$ и ($Zn^+O_2^-$). Линейная зависимость между относительным изменением σ и относительным изменением каталитич. активности I при дегидрировании *изо*-$C_3H_7OH$ в смеси с малыми добавками $O_2$, а также результаты, приведенные в части I, по мнению автора, указывают, что и хемосорбция, и катализ на I происходят на центрах, ответственных за электропроводность. Высказано предположение, что такими центрами являются свободные электроны и ионы $Zn^+$, образующиеся при диссоциации примесных атомов Zn. М. Сахаров

31796. **Стехиометрическое число и теория стационарных реакций. Хориути, Накамура** (Stoichiometric number and the theory of steady reaction. Horiuti Juro, Nakamura Takashi), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 11, № 5-6, 358—365 (англ.)

В общем виде рассмотрены условия протекания р-ций, состоящих из $S$ стадий, в которых образуются $I$ независимых друг от друга промежуточных соединений. Условие осуществления $P$ направлений р-ции выражается соотношением $P = S - I$, аналогичным, как отмечают авторы, правилу фаз. Авторы обобщают введенное ранее (Horiuti, Ikusima, Proc. Imp. Acad. Japan, 1939, 15, 39; Horiuti, J, Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1948, 1, 8) понятие стехиометрич. числа р-ции, определяя его как геометрич. сумму векторов — стехиометрич. чисел, относящихся к отдельным воз-

можным направлениям р-ции. Линейная комбинация $P$ таких векторов дает вектор, компонентами которого являются скорости $S$ стадий в стационарном состоянии. В качестве примера рассмотрены р-ции разряда ионов водорода на электродах, каталитич. синтеза $NH_3$, разложении ацетальдегида, катализируемого $J_2$, взаимодействия $H_2$ с $Cl_2$ и $O_2$. С. Киперман

31797. **Точный метод определения относительных адсорбционных коэффициентов. Баландин А. А.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 882—883. Письмо редактору

31798. **Определение числа свободных мест на поверхности носителя $Al(OH)_3$. Краузе, Зелинский, Возничек** (O oznaczaniu liczby miejsc aktywnych na powierzchni nosnika $Al(OH)_3$. Krause Alfons, Zielinski Stanislaw, Wozniczek Henryk), Roczn. chem., 1956, **30**, № 4, 1103—1110 (польск.; рез. нем.)

Найдено, что катализатор $Al(OH)_3-Co^{2+}$ очень активен при окислении индигокармина перекисью водорода при 37°. Активность ионов $Co^{2+}$ возрастает с увеличением массы носителя $Al(OH)_3$. Определены максим. активность и величина поверхности и вычислено число активных мест на поверхности. Резюме авторов

31799. **О реакционной способности поверхностных активных центров. Иодко** (O reaktywności miejsca czynnego powierzchni. Jodko Czesław), Roczn. chem., 1956, **30**, № 4, 1207—1212 (польск.; рез. англ.)

Обсуждаются вопросы реакционной способности активных центров на поверхности; приведены примеры. Резюме авторов

31800. **Разложение перекиси водорода в паровой фазе на относительно инертных поверхностях. Саттерфилд, Стейн** (Decomposition of hydrogen peroxide vapor on relatively inert surfaces. Satterfield Charles N., Stein Theodore W.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 7, 1173-1180 (англ.)

Изучено разложение пара $H_2O_2$ в смеси с водяным паром при парц. давлении пара $H_2O_2$ 0,02—0,04 *атм* в струевой установке на инертных поверхностях: стеклах разных сортов, различных полимерах (тефлон, метилтрихлоросилан и др.), некоторых металлах (М) (Al, Ta, Sn) и различных сталях. М при 150° на 1—2 порядка активнее стекла или полимеров при 215°. Кварц, окись бора и боросиликатное стекло наименее активны. Значительно активнее сорта стекол, содержащие Na, K, Ca и, особенно, Pb. Введение в поверхностный слой боросиликатного стекла ионов $Na^+$ повышает их активность, и, наоборот, обработка стекол, содержащих ионы М, к-тами (для удаления ионов М из поверхностного слоя) приводит к снижению каталитич. активности. Величины энергий активации, найденные для ряда стекол при 180—250°, изменяются от 3,5 до 10 *ккал/моль*. При т-рах < 150° скорость р-ции возрастает с уменьшением т-ры, что авторы объясняют многослойной адсорбцией $H_2O_2$ при низких т-рах. По мнению авторов, разложение $H_2O_2$ протекает по одному из следующих двух возможных механизмов: 1) взаимодействие адсорбированных радикалов OH с молекулярно адсорбированной $H_2O_2$; 2) взаимодействие адсорбированных радикалов OH с молекулами $H_2O_2$ в газовой фазе. В. Фролов

31801. **О каталитическом разложении перекиси водорода под действием твердых катализаторов. II. Коларов** (Върху каталитичното разпадане на водородния прекис посредством твърд катализатор. II. Коларов Н.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1956, **4**, 79—93 (болг.; рез. русск., нем.)

Изучено влияние посторонних ионов и pH р-ра на скорость разложения $H_2O_2$ ($v$) под действием Ag- и $MnO_2$-катализаторов при начальных конц-иях $H_2O_2$ 0,08—0,32%. Тормозящее действие анионов, добавленных в виде калиевых солей, на ($v$) в присутствии Ag падает в ряду $Br^- > CNS^- > Cl^-$. Катионы по величине тормозящего действия располагаются в ряд $K^+ < Ba^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$ для Ag и в ряд $K^+ < Mg^{2+} < Ba^{2+} < Ca^{2+}$ для $MnO_2$. С увеличением pH р-ра $v$ в присутствии Ag мала при малых pH, резко возрастает в интервале pH 4—5 и достигает максимума при pH 11,7; в присутствии $MnO_2$ $v$ проходит через максимум при pH 0,5, достигает минимума при pH 4,2 и затем монотонно растет с увеличением pH. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения электрич. состояния поверхности катализатора и изменения ее под действием к-т и щелочей. Предыдущее сообщение см. Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1951, 1, 185. М. Сахаров

31802. **Кинетика термической активации и дезактивации платиновых катализаторов. Лопаткин А. А., Стрельникова Ж. В., Лебедев В. П.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 8, 1820—1824 (рез. англ.)

На примере разложения $H_2O_2$ изучено изменение каталитич. активности (КА) Pt-черни ($K_1$) и Pt на силикагеле ($K_2$) в зависимости от времени ($t$) предварительного прокаливания их при постоянной т-ре. Изотерма КА для $K_1$, прокаленного при 200°, с изменением $t$ от 0 до 8 час. проходит через ряд максимумов и минимумов, обнаруживая нестационарное состояние $K_1$ при этой т-ре, причем в точках максимумов КА выше КА исходного $K_1$. При т-рах прокаливания 350 и 400° КА $K_1$, резко уменьшаясь с увеличением $t$, уже после 1 часа прокаливания достигает стационарного значения. Изотермы КА для $K_2$ различных степеней заполнения (0,0038—0,04) в интервале т-р прокаливания 350—590° при $t \leqslant 12$ час. имеют характер, аналогичный характеру изотермы КА для $K_1$, снятой при 200°. Лишь для $K_2$ со степенью заполнения 0,001 КА не изменяется с увеличением $t$. При $t$ 48—80 час. КА $K_2$, по-видимому, достигает постоянного значения, равного КА исходного $K_2$, не подвергавшегося прокаливанию. Из полученных результатов авторы делают вывод, что носитель препятствует термич. дезактивации катализатора. М. Сахаров

31803. **Смешанные гидроокисные катализаторы. I. Двухкомпонентные гидроокисные катализаторы разложения гипохлорита кальция. Прокопчик А. Ю., Норкус П. К., Лунецкас А. М.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 7, 1547—1554 (рез. англ.)

Изучена р-ция $Ca(ClO)_2 = CaCl_2 + O_2$ в водн. р-рах при 20—80° и pH 12,5 в присутствии смешанных катализаторов $Ni(OH)_3 - Fe(OH)_3$ (К—I) и $Co(OH)_3 - Cu(OH)_2$ (К—II) с соотношениями компонентов от 100 : 0 до 20 : 80. Активность катализаторов превышает аддитивную активность компонентов и проходит через максимум при соотношениях $Ni(OH)_3 : Fe(OH)_3 = 85 : 15$ и $Co(OH)_3 : Cu(OH)_2 = 2 : 3$. Р-ция протекает по 1-му порядку, энергия активации мало зависит от состава катализаторов и равна (в *кал/моль*) 17 030—19 060 для К—I и 16 430—17 360 для К—II. Авторы считают, что механизм р-ции не зависит от состава К—I и К—II. С. Киперман

31804. **Окислительное хлорирование метана. Кренцель Б. А., Топчиев А. В., Андреев Л. Н.,** Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 1, 73—76

В проточной системе при 360—500° в присутствии хлорной меди, нанесенной на пемзу (5—20% $CuCl_2$), изучено окислительное хлорирование $CH_4$ смесью HCl + воздух, а также смесью $Cl_2$ + воздух. Катализатор оказался активным уже при содержании $CuCl_2$ 5%. Р-ция начинается при 350°, при 420—440° кол-во прохлорированного $CH_4$ проходит через максимум (~ 50—60%), часть $CH_4$ окисляется до $CO_2$. Характер процесса не изменяется при замене хлора хлористым водородом; продукт хлорирования содержит ~65%

$CCl_4$. Изучено также окисление HCl в хлор в аналогичных условиях. При изменении объемной скорости от 82 до 215 час.$^{-1}$ глубина окисления HCl снижается от 98 до 86%; активность катализатора со временем несколько падает, что, по мнению авторов, связано с вымыванием $CuCl_2$. С. Киперман

31805. **Гидрирование бензола в проточной системе под давлением на сплавном скелетном никелевом катализаторе, промотированном железом. Васильева Н. В., Султанов А. С., Алиев Я. Ю., Инаметдинов А. И.**, УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 3, 85—88 (рез. узб.)

Найдено, что оптимальными условиями для гидрирования $C_6H_6$ в $C_6H_{12}$ в проточной системе на скелетном Ni-катализаторе, промотированном железом (Султанов А. С., Леваневский О. Е., Докл. АН УзССР, 1952, 9, 29), являются: давление $H_2$ 50 *ати*, т-ра 120°, скорость подачи $C_6H_6$ 400 *мл/час* на 1 *л* катализатора. Выход $C_6H_{12}$ достигает 99,44%. Для предотвращения сильных перегревов катализатора рекомендуется работать с 50%-ными смесями $C_6H_6$ с циклогексаном. В испытанных условиях изомеризации $C_6H_{12}$ в метилциклопентан практически не наблюдается. С. Киперман

31806. **Гидрирование толуола на никель-алюминиевом сплавном скелетном контакте проточным методом. Алиев Я. Ю., Романова И. Б., Монаков М. И.**, УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 3, 81—84 (рез. узб.)

Найдены оптимальные условия для гидрирования толуола в проточной системе на скелетном Ni-катализаторе, промотированном железом (Султанов А. С., Леваневский О. Е., Докл. АН УзССР, 1952, 9, 29): давление $H_2$ 50 *ати*, т-ра 160°, скорость подачи толуола 200 *мл/час* на 1 *л* катализатора. Первоначальная активность катализатора сохранилась после 32 час. работы. Выход метилциклогексана достигал 100%; повышение т-ры до 174—182°, а также снижение т-ры до 118—138°, даже при повышении давления до 120 *ати*, уменьшали выход до 90%. Снижение давления до 30 *ати* уменьшало выход до 80%. Авторы рекомендуют вести процесс с 50%-ными смесями толуола и метилциклогексана, во избежание значительных перегревов катализатора. С. Киперман

31807. **Кинетика каталитической дегидрогенизации изопропилового спирта в присутствии переходных металлов IV периода. Баландин А. А., Тетени П.**, Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 4, 727—730

Изучена кинетика дегидрогенизации изопропилового спирта в присутствии осажденных металлич. Fe, Co и Ni в проточной системе при атмосферном давлении и т-рах 166—247°. Отношения адсорбционных коэф. ацетона и исходного спирта $z_2$, а также $H_2$ и спирта $z_3$ мало зависят от т-ры в случае Fe и Co ($z_2$ и $z_3$ на Fe равны соответственно 0,66—0,71 и 0,05—0,20, на Co 0,45—0,48 и 1,02—1,04); в случае Ni $z_2$ и $z_3$ уменьшаются с повышением т-ры: $z_2$ от 1,51 до 1,00 и $z_3$ от 0,39 до 0,11. Из зависимости $\lg z_2$ и $\lg z_3$ от $1/T$ на Ni вычислены разности теплот адсорбции ацетона и спирта 3,7 *ккал/моль*, а также $H_2$ и спирта 14,5 *ккал/моль*. С помощью найденных значений $z_2$ и $z_3$ вычислены константы скорости р-ции (Баландин А. А., Ж. общ. химии, 1942, 12, 153) и истинные энергии активации, равные в присутствии Fe, Co и Ni соответственно 20 000, 12 400 и 8900 *ккал/моль*. С. Киперман

31808. **Влияние строения молекул спиртов на кинетику их дегидрогенизации. Сообщение 1. Спирты $C_2$—$C_3$. Сообщение 2. Спирты $C_4$—$C_8$. Богданова О. К., Баландин А. А., Щеглова А. П.**, Изв. АН СССР Отд. хим. н., 1957, № 7, 787—794; 795—800

*1.* По выделению $H_2$ определена скорость дегидрогенизации этилового, аллилового, *н*- и изопропилового спиртов на окисном катализаторе (К) при 322—425°. К действует селективно, дегидратации изученных спиртов практически не происходит. Показано, что относительные адсорбционные коэф. альдегидов (и ацетона) уменьшаются при повышении т-ры. Определены изменения свободной энергии, теплосодержания и энтропии при адсорбционном вытеснении реагентов с активной поверхности К.

*2.* Исследована кинетика дегидрогенизации *н*-бутилового, изоамилового и β-фенилэтилового спиртов на К. Дегидратации этих в-в на К не происходит. Определены энергии активации (в *ккал/моль*) дегидрогенизации спиртов: этилового 17,7, *н*-пропилового 15,6, аллилового 17,5, изопропилового 12,8, *н*-бутилового 16,3, изоамилового 12,9, β-фенилэтилового 18,00. Л. Обухова

31809. **Усовершенствование установки для проведения каталитических исследований с микроколичествами. Холл, Эмметт** (An improved microcatalytic technique. Hall Keith W., Emmett P. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2091—2093 (англ.)

Приведены краткое описание и принципиальная схема усовершенствованной «микрокаталитической» установки (РЖХим, 1956, 42697). Данные по изучению кинетики гидрогенизации этилена в такой установке, по мнению авторов, показывают, что этот метод имеет ряд существенных преимуществ перед обычными методами изучения каталитич. процессов. Г. Леви

31810. **Экспериментальное обоснование цепного механизма гетерогенно-каталитической реакции гидрополимеризации олефинов, протекающей под влиянием окиси углерода и водорода. Ершов Н. И., Эйдус Я. Т.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 6, 1126—1128

Для гидрополимеризации олефинов ($C_2H_4$, $C_3H_6$, $C_4H_8$ и $C_6H_{12}$) в присутствии малых кол-в CO установлено, что число заполимеризованных молекул олефинов на одну прореагировавшую молекулу CO растет с уменьшением конц-ии CO, достигая для $C_2H_4$ $\sim$45 при конц-ии CO 0,1%. С увеличением конц-ии CO скорость р-ции проходит через максимум при 5—6% CO в исходном газе. При значительной конц-ии CO (напр., для смеси 50% $C_3H_6$ + 25% $H_2$ + 25% CO) гидрополимеризация олефинов $C_3$—$C_4$, так же как и гидрирование их, прекращается. Указанное действие CO, аналогичное действию инициаторов гомог. цепных р-ций, свидетельствует, по мнению авторов, о радикально-цепном механизме р-ции. Прекращение гидрополимеризации при значительной конц-ии CO в реагирующей смеси, так же как и получение постоянных выходов углеводородов, отнесенных к единице объема исходного активного газа при разбавлении его азотом, указывает, по мнению авторов, на гетерогенно-каталитич. характер этой р-ции. М. Сахаров

31811. **Использование раман-эффекта для измерения скоростей реакций. Шваб, Лоренсен** (Anwendung des Raman-Effektes zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Schwab Georg-Maria, Lorenzen Knut), Liebigs Ann. Chem., 1957, 607, № 1-3, 1—9 (нем.)

В циркуляционной установке, сконструированной для измерения с помощью раман-спектров скоростей гетерог. каталитич. р-ций между жидкими реагентами, изучена кинетика р-ции диспропорционирования циклогексена (I) в циклогексан (II) и $C_6H_6$ на Pd-катализаторе. Конц-ия I в ходе р-ции определялась из отношений интенсивностей наиболее интенсивных рамановских линий I, II и $C_6H_6$. Установлено тормозящее действие $C_6H_6$ на скорость р-ции. При 60—70° порядок р-ции близок к 1,5. Энергия активации 35,2 *ккал*. М. Сахаров

**31812.** **К теории кипящего слоя. Солчаньи** (A fluidizált ágyak elméletéhez. Szolcsányi Pál) Magyar kém. folyóirat, 1957, **63**, № 1, 38—39 (венг.; рез. англ.); helyesbítés [поправка], 1957, **63**, № 6-7, 200. Предварительное сообщение

---

**31813 Д.** **Радикальные реакции перекиси бензоила в растворах. Милютинская Р. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1957

---

См. также раздел *Производство катализатора и сорбентов* и рефераты: Реакционная способность и строение 32314, 32327, 32336. Кинетика и механизмы р-ций 32333—32335, 32337—32339, 32341, 32342, 32345—32350. Гетерогенный катализ: неорганич. 31964; органич. 32347, 32351, 32352, 32364, 32365, 32373, 32385, 32403. Произ-во и св-ва катализатора 33063, 33402, 33826, 33889, 33891, 33892, 33894. Каталитические процессы 33406, 33425, 33895—33897, 33900, 33901, 33905

## РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

**31814.** **Техника исследований фотохимических реакций. Дейвис, Маннинг** (Photochemical technique. Davies J. A., Manning P. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5148—5151 (англ.)

Область конц-ий и длин волн, в которых обычно исследуют фотохим. р-ции, можно увеличить применением зеркал для отражения прошедшего света обратно в реакционную систему. Распределение интенсивности при этом становится более однородным, что позволяет исследовать при более высоких конц-иях р-ции, скорость которых не пропорциональна 1-й степени интенсивности света. Даны теория метода и метод эксперим. определения коэф. отражения зеркала.
Резюме авторов

**31815.** **Фотохимическое образование закиси азота. Грот, Ширхольц** (Photochemical formation of nitrous oxide. Groth W. E., Schierholz H.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 4, 973—974 (англ.)

При действии резонансного излучения Xe 1470 и 1295 А на циркулирующую смесь 419 *мм* рт. ст. $N_2$ и 7 *мм* рт. ст. $O_2$ образуется $N_2O$. Примерно 0,01% атомов O, образующихся по р-ции $O_2 + h\nu \rightarrow O\ (^1D) + O\text{-}(^3P)$, реагирует с азотом: $O + N_2 + M \rightarrow N_2O + M$. Полученные результаты важны для истолкования природы возникновения $N_2O$ в атмосфере. Наряду с взаимодействием образующегося $O_3$ с $N_2$ в р-цию с последним вступает атомарный O в основном и(или) возбужденном состоянии. И. Верещинский

**31816.** **Фотохимическое образование аминокислот из смесей простых газов. Грот, Вейссенхофф** (Photochemische Bildung von Aminosäuren aus Mischungen einfacher Gase. Groth Wilhelm, Weyssenhoff Hans von), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 19, 510—511 (нем.)

При освещении резонансной линией Hg смесей $CH_4$, $NH_3$, $H_2$ и паров $H_2O$ в присутствии паров Hg не образуется продуктов р-ции. Если в смеси вместо $CH_4$ содержится $C_2H_6$, то как в присутствии, так и в отсутствие паров Hg образуются большие кол-ва органич. в-в: аминов и аминокислот (гликоколл, аланин и высшие аминокислоты). При действии резонансного излучения Xe (1470 и 1295 А) или Kr (1235 и 1165 А) на смесь 400 *мм* рт. ст. $CH_4$, 150 *мм* рт. ст. $NH_3$ и 100 *мм* рт. ст. $H_2O$ в течение суток при световом потоке (1—2) $\cdot 10^{16}$ *квант/сек* и т-ре 55° образуются очень малые кол-ва продуктов р-ции. И. Верещинский

**31817.** **Действие ультрафиолетовых лучей на водные растворы солей железа и хрома. Иваницкая Л. В., Нанобашвили Е. М.**, Тр. Ин-та химии. АН ГрузССР, 1957, **13**, 119—127 (груз.; рез. русск.)

Действие УФ-излучения на 0,014 и 0,0012 *M* р-ры $FeSO_4$ в 0,8 н. $H_2SO_4$ и на 0,0014 *M* р-р $FeSO_4$ в 0,08 н. $H_2SO_4$ приводит к окислению $Fe^{2+}$. Процесс окисления протекает тем с большим выходом, чем больше разбавлен исходный р-р и чем выше его pH. Действие УФ-лучей на 0,1—0,001 *M* р-ры $Cr(NO_3)_3$ вызывает окисление $Cr(3+)$ до $Cr(6+)$. pH облучаемых р-ров понижается, уд. электропроводность возрастает, цвет исходного р-ра из зеленого вначале изменяется в синевато-желтый, а затем в желтовато-оранжевый.
И. Верещинский

**31818.** **Фотоинициированное присоединение меркаптанов к олефинам. III. Кинетика присоединения тиофенола к стиролу и октену-1. Паллен, Сиверц** (The photoinitiated addition of mercaptans to olefins. III. The kinetics of the addition of thiophenol to styrene and to 1-octene. Pallen R. H., Sivertz C.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 7, 723—733 (англ.)

Исследовано фотоинициированное присоединение тиофенола (I) к октену-1 (II) в р-ре бензола (III) и к стиролу (IV) в р-ре III и циклогексана (V) при 25°. Присоединение I к II является р-цией 1-го порядка как относительно конц-ии I, так и относительно конц-ии II. Р-ция между I и IV протекает по 1-му порядку относительно I и по нулевому относительно IV. Полная энергия активации р-ции I—II в III 1,2 *ккал/моль*, р-ции I—IV в III 6,3 и в V 2,4 *ккал/моль*. Указывается, что при аналогичной р-ции I с каким-либо изомером бутена-2 наблюдается *цис-транс*-изомеризация. На основании данных о средней продолжительности жизни свободных радикалов, полученных методом перемежающегося освещения, для системы I—IV рассчитаны константа скорости р-ции $M\cdot + SH \rightarrow MH + S\cdot$ ($3 \cdot 10^3$ *л/моль сек*) и константа обрыва реакционных цепей $2 \cdot 10^7$ *л/моль сек* (M· — стирольный радикал, SH — тиофенол. Часть II см. РЖХим, 1956, 64506. А. Праведников

**31819.** **Исследования *цис-транс*-изомеров шифровых оснований с помощью спектров поглощения. Хиреш, Балог** (Untersuchungen über die cis-trans-Isomeren von Schiff-Basen auf Grund des Absorptionsspektrums. Hires J., Balog J.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, **2**, № 1-4, 87—94 (нем.)

Для выяснения возможности протекания *цис-транс*-изомеризации шиффовых оснований при действии УФ-света измерены спектры поглощения р-ров бутилиденбутиламина, изобутилиденбутиламина, бутилиденанилина, бензилиденбутиламина, фенилацетилидeнбутиламина, бензальанилина, ацетофенонанила, *о*-оксибензальанилина, *n*-нитробензол-*n'*-нитроанилина, *о*-оксибензаль-*n'*-аминобензойного этилового эфира в этаноле и *н*-гексане. Различия в спектрах поглощения р-ров, сохраняемых в темноте, и облученных р-ров не наблюдалось. Изменения, происходящие при длительном стоянии р-ров алифатич. шиффовых оснований, связаны с полимеризацией.
И. Верещинский

**31820.** **Необратимое фотовыцветание растворов флуоресцирующих красителей. IV. Фотореакции в метаноле, изопропаноле и кетонах и общий вывод о фотовыцветании эозина. Имамура** (Irreversible photobleaching of the solutions of fluorescent dyes. IV. Photoreactions in methanol, isopropanol and ketones, and the general conclusion for the photobleaching of eosine. Imamura Masashi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 3, 249—254 (англ.)

Исследовано фотовыцветание эозина, происходящее в смесях вода-спирт (метанол, этанол, изопропанол,

*н*-бутанол) и вода-кетон (ацетон, метилэтилкетон) в присутствии и в отсутствие $O_2$. Анализ кинетич. ур-ний, получаемых из зависимостей квантового выхода от молярных долей компонентов в смесях, показывает, что первоначально молекула эозина в триплетном состоянии реагирует с $O_2$, после чего образующийся комплекс вступает в р-цию с водой. Часть III см. РЖХим, 1958, 20730. И. Верещинский

31821. **К темновой реакции в первичном процессе фотосинтеза.** **Витт, Морав, Мюллер** (Zur Dunkelreaktion im Primärprozeß der Photosynthese. Witt H. T., Moraw R., Müller A.), J. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 1-2, 113—118 (нем.)

При освещении суспензий *Chlorella* или хлоропластов образуется в-во, имеющее полосу поглощения при 515 *мμ* (РЖХим, 1956, 50301). В качестве критерия изменения конц-ии этого в-ва принято $\tau_{1/2}$ — время, за которое после прекращения облучения оптич. плотность при 515 *мμ* уменьшается наполовину. Установлено, что $\tau_{1/2}$ увеличивается при понижении т-ры. $\tau_{1/2}$ уменьшается при более интенсивном первоначальном освещении суспензий. $\tau_{1/2}$ увеличивается при удалении из хлоропластов путем экстракции дистил. водой в-в, способных вступать в темновые р-ции. При добавлении 2,6-дихлорфенолиндифенола $\tau_{1/2}$ уменьшается. После прекращения облучения возрастает поглощение при 420 *мμ*, что может быть связано с регенерацией цитохрома в темновой р-ции. И. Верещинский

31822. **Обратимые фотохимические превращения гемина.** **Ашкинази М. С., Крюков А. И.** (Оборотні фотохімічні перетворення геміну. Ашкіназі М. С., Крюков А. І.), Доповід АН УРСР, 1957, № 4, 368—370 (укр.; рез. русск., англ.)

Освещение светом лампы накаливания спиртового р-ра хлоргемина и р-ра гематина в 1 н. водно-спирт. щелочи приводит к восстановлению гемина. При впуске воздуха после освещения исходный спектр почти полностью регенерируется. В водн. щел. р-рах гематина восстановления не происходит. Предположено, что в р-ции фотовосстановления железосодержащих производных хлорофилла (РЖХим, 1956, 25216) некоторую роль играют лабильные атомы водорода группы СН в положении 7—8 порфиринового ядра молекулы. И. Верещинский

31823. **Действие видимого света на растворы хлорина железа.** **Ашкинази М. С., Крюков А. И.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 4, 448—453

Синтезирован хлорин *е* железа, существующий в окисленной (I) и восстановленной (II) формах. В красной области спектра р-ры I и II имеют соответственно максимумы поглощения (в *мμ*) в спирте 605 и 630, ацетоне 615 и 635, $CHCl_3$ 620 и 638, бензоле 615 и 635. При действии света лампы накаливания на предварительно эвакуированные р-ры I происходит образование II. При впуске воздуха частично регенерируется исходная форма I. Добавка воды к безводн. р-рам I вызывает значительное изменение спектров поглощения — красный максимум снижается, а в длинноволновом участке появляется дополнительное поглощение. При значительной добавке воды в области 675—680 *мμ* появляется максимум поглощения вследствие образования мол. соединения. В водн. щел. р-рах, как и в сухих ацетоновых р-рах, содержащих щелочь, имеется полоса поглощения с максимумом при 675 *мμ*, принадлежащая комплексу I со щелочью. При освещении этого комплекса образуется продукт восстановления с максимумом при 635 *мμ*. Впуск воздуха вызывает окисление. Подобие фотореакций с феофорбидом Fe(3+), имеющим циклопентаноновое кольцо (РЖХим, 1956, 25216), и с I указывает на то, что наличия циклопентанонового кольца не существенно для протекания фотовосстановления. И. Верещинский

31824. **Влияние среды и катализатора на окраску хемилюминесценции люминола.** **Кро, Калиновская** (Wpływ ośrodka i katalizatora na barwę chemiluminescencji luminolu. Kroh Jerzy, Kalinowska Anna), Roczn. chem., 1956, 30, № 4, 1213—1220 (польск.; рез. англ.)

Исследована хемилюминесценция (ХЛ) люминола при окислении $H_2O_2$ в присутствии гемоглобина (I) или $K_3Fe(CN)_6 + NaClO_4$. Найдено, что максимум ХЛ в присутствии I сдвинут на 6 *мμ* в сторону коротких волн относительно максимума ХЛ в присутствии $K_3Fe(CN)_6 + NaClO_4$ (собственное поглощение среды исключено). Эти результаты подтверждают выводы, сделанные при исследовании ХЛ люцигенина (РЖХим, 1954, 37463) о влиянии катализатора на длину волны ХЛ и механизм процесса. В обоих случаях катализаторы сдвигают спектр ХЛ в сторону коротких волн. H. Wróblowa

31825. **О действии длинноволнового УФ-света на флуоресценцию канцерогенных углеводородов в различных растворителях. II. Флуоресценция растворов при различных интенсивностях облучения.** **Кригель, Херфорт** (Über die Einwirkung von langwelligem UV-Licht auf die Fluoreszenz cancerogener Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln. II. Das Fluoreszenzverhalten der Lösungen bei verschiedenen Bestrahlungsintensitäten. Kriegel Heinz, Herforth Lieselott), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 1, 41—45 (нем.)

При длительном действии УФ-света на 6 *γ/см³* р-ры канцерогенных в-в, 9,10-диметил-1,2-бензантрацена и 3,4-бензпирена, в бензоле и ацетоне, флуоресценция этих р-ров уменьшается. При интенсивностях УФ-света $1\cdot10^3$ и $6{,}6\cdot10^3$ *эрг/см³ сек* уменьшение флуоресценции не зависит от интенсивности и определяется общей дозой. Так как р-ры исследуемых канцерогенных углеводородов, предварительно облученных в сухом состоянии, не обнаруживают пониженной флуоресценции, то авторы заключают, что р-ритель принимает участие в фотохим. разложении молекул растворенных в-в. Часть I см. РЖХим, 1958, 7680. В. Кронгауз

31826. **Исследования флуоресцирующих продуктов присоединения инсулина.** **Стейнер, Мак-Алистер** (Studies upon fluorescent insulin conjugates. Steiner R. F., McAlister Archie), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 1, 80—98 (англ.)

Измерены длительность жизни в возбужденном состоянии и степень поляризации флуоресцирующих продуктов присоединения инсулина к 1-диметиламинонафталин-5-сульфокислоте. Сопоставлены времена релаксации в разных средах. И. Верещинский

31827. **Действие электронного удара на некоторые производные нормального пентана.** **Д'Ор, Хейнс, Моминьи** (Comportement de quelques derivés du pentane normal sous l'impact electronique. D'Or L., Heyns H., Momigny J.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 7-8, 512—524 (франц.; рез. англ.)

Для сравнения влияния природы заместителей на поведение нормальной алифатич. цепи при электронном ударе исследованы масс-спектры 1-хлор-, 1-бром-, 1-йодпентана, 1-пентанола и 1-пентиламина при различных ускоряющих потенциалах электронов (8,7—70 *в*). Для изучения влияния положения заместителя на характер разрыва при электронном ударе измерены масс-спектры 2-бром- и 3-бромпентана. Приведены масс-спектры перечисленных соединений, а также бромциклопентана, измеренные при 70 *в*, для *m/e* от 12 до 198 и дана таблица метастабильных ионов. На примере 3-бромпентана выяснена зависимость отно-

сительной распространенности ионов от величины ускоряющего потенциала электронов. В случаях 1-бром- или 3-бромпентана и 1-йодпентана образуется ион $C_5H_{11}^+$. в случаях 2-бром- или 1-хлорпентана и 1-пентанола образуется $C_5H_{11}^+$. И. Верещинский

31828. **О радиолизе в гелях. Ауэрбах** (Über Radiolyse in Gallerten. Auerbach Rudolf), Kolloid-Z., 1957, 152, № 2, 148 (нем.)

Действие γ-излучения $Co^{60}$ (3 *кюри*, доза ~ $10^6$ *рентген*) на 5%-ный гель кремневой к-ты сопровождается образованием пузырей газа, которые имеют линзообразную форму. При облучении гелей желатины образования пузырей газа не происходит. И. Верещинский

31829. **Коллоидный йодистый свинец как основной компонент светочувствительных эмульсий. Вуйтяк** (Koloidowy jodek ołowiawy jako podstawowy składnik światłoczułych emulsji. Wójciak Wacław), Roczn. chem., 1956, 30, № 3, 989—990 (польск.; рез. англ.)

Исследована светочувствительность колл. $PbJ_2$ и влияние на нее желатины и $Na_2S_2O_3$. Электрохим. и колориметрич. методами установлено, что добавка $Na_2S_2O_3$ влияет на повышение светочувствительности колл. $PbJ_2$, особенно когда $Na_2S_2O_3$ применяется совместно с желатиной. На светочувствительном материале, полученном из этих эмульсий, получены прочные изображения, не требующие процесса проявления. Рассмотрены хим. процессы, происходящие под влиянием света в исследуемых эмульсиях.

H. Wróblowa

31830. **К вопросу о почернении AgCl. Мозер, Нейл, Урбах** (Note on the darkening of silver chloride. Moser F., Nail N. R., Urbach F.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 1-2, 153—155 (англ.)

Кристаллы AgCl, содержащие $3\cdot10^{-4}$—$10^{-2}$ вес.% Cu и выращенные из расплава или отожженные при 400° в атмосфере $N_2$ ($p = 1$ *атм*), имеют едва заметную окраску. Край полосы собственного поглощения этих кристаллов смещен в длинноволновую область. Свет с λ 436 *мμ* вызывает сильное почернение, сначала пропорциональное экспозиции, а затем достигающее насыщения, уровень которого пропорционален содержанию Cu. Сделан вывод, что эти кристаллы содержат ионы $Cu^+$, служащие акцепторами дырок (т. е. атомов Cl внутри кристалла) и поэтому стабилизующие продукт фотолиза — Ag. Кристаллы AgCl-Cu, выращенные или отожженные в атмосфере $Cl_2$ в тех же условиях, имеют интенсивную желто-коричневую окраску, обнаруживают сильное поглощение в области 450—700 *мμ*, не чернеют на свету и, по-видимому, содержат ионы $Cu^{2+}$. Способность к фотолизу кристаллов AgCl высокой чистоты, выращенных в $N_2$, приписана следам $Cu^+$. Ионы $Cu^+$ не влияют на темновую проводимость, ионы $Cu^{2+}$ повышают ее. Освещение непрерывно повышает проводимость AgCl-$Cu^+$. Ионы $Cu^{2+}$ менее устойчивы, чем $Cu^+$, и находятся в двух состояниях, отличающихся дисперсностью и ассоциацией с вакансиями или *V*-центрами. А. Хейнман

31831. **Спектральный состав и интенсивность люминесценции фотоэмульсии. Новакова** (Spektrální složení a intensita luminiscenčního záření fotografické emulse. Nováková Olga), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 3, 279—282 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 4, 476—480 (русск.; рез. англ.)

Исследовано влияние предварительного освещения и давления на спектр и интенсивность люминесценции (возбуждение λ 4358 А) фотослоев при т-ре жидкого воздуха. В спектре излучения пяти негативных слоев имеются две полосы: зеленая при 536—559 *мμ* и красная при 626—645 *мμ*. В спектре излучения трех позитивных слоев имеется полоса при 485 *мμ*. Предварительное освещение уменьшает интенсивность свечения *I* по всему спектру, но не влияет на положение полос. С увеличением т-ры при предварительной засветке эффект возрастает. Падение *I* приписано уменьшению конц-ии центров свечения и фильтрующему действию слоя фотолитич. Ag. Предварительное сжатие слоя при давл. 500—3000 *кГ/см²* и ударная нагрузка уменьшают *I*, не влияя на спектр излучения.

А. Хейнман

31832. **Сенситометрические исследования в широком интервале освещенностей. IV. Сенситометрические исследования на трехслойных цветных пленках. Вартбург. V. Невзаимозаместимость и контрастность при длительном проявлении. Эмульсия (R + H). Эггерт, Окамото** (Sensitometrische Studien in weiten Belichtungsbereichn. IV. Sensitometrische Studien an Dreischichten-Farbfilmen. Wartburg Rene von. V. Reziprozitätsfehler und Gradationen bei langen Entwicklungszeiten.— Die Emulsion (R + H). Eggert J., Okamoto Y.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 5, 487—500; 500—507 (англ.)

*IV*. Исследована невзаимозаместимость (НВЗ) 32 трехслойных цветных пленок различного типа в интервале $6{,}3\cdot10^{-5}$—$6{,}3\cdot10^2$ сек.

*V*. Исследование НВЗ эмульсий с различными условиями созревания показало, что длительное проявление значительно уменьшает НВЗ в области малых времен освещения и увеличивает гамму для всех времен освещения. Одновременное действие хим. сенсибилизаторов и в-в, тормозящих хим. созревание, в известных условиях может оказать взаимно компенсирующее влияние на НВЗ. Если такой компенсации нет, то существуют возможности обнаружить действие обоих компонентов по их влиянию на кинетику проявления. Часть III см. РЖХим, 1957, 3888.

А. Картужанский

31833. **К вопросу о влиянии старения на чувствительность и вуаль фотослоев. Заветова** (Příspěvek ke vlivu stárnutí na průběh citlivosti a závoje fotografické citlivé vrstvy. Závětová Milena), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 4, 449—451 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 4, 506—508

Исследовано влияние старения при 60° и относительной влажности 5% на чувствительность $S_i$ и вуаль $D_0$ материалов Панхро-Супер, приготовленных без стабилизатора и сенсибилизатора. Кривая $S_i$ имеет максимум, кривая роста $D_0$ имеет излом в максимуме $S_i$. Предварительная засветка слоя не влияет на кривую $D_0$ и сильно изменяет кривую $S_i$: максимум $S_i$ понижается, а падение $S_i$ после максимума ускоряется.

А. Хейнман

31834. **Об использовании термохромных свойств $Ag_2[HgJ_4]$ для обнаруживания ультразвука. Тёлдьешши, Ковач** (Využitie termochromických vlástností $Ag_2HgJ_4$ na zviditeľ nenie ultrazvuku. Tölgyessy J., Kovács P.), Chem. zvesti, 1955, 9, № 5, 306—309 (словацк.; рез. русск., нем.)

Описаны новые способы приготовления УЗ-индикаторов, основанных на изменении цвета $Ag_2[HgJ_4]$. Наилучшие результаты получены при применении метилметакрилата в качестве дисперсионной среды на ацетилцеллюлозной пленке. Резюме авторов

**См. также:** Реакции в факельных разрядах 31896

## РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

31835. **Температурная зависимость коэффициента диффузии некоторых веществ в воде. Маринин В. А.** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 16, 44—48

Поляризационно-оптическим методом (РЖХим, 1954, 30353) показано, что коэф. диффузии связан с абс. т-рой ф-лой: $D = A_1 \exp(-U_1/RT)$ со следующими значениями $U_1$ (в *кал/моль*; в скобках — интервалы т-р в которых производились измерения): метиловый спирт 4300 (14,3—50,0), ацетамид 4200 (12,2—50,0), глицерин 4200 (12,2—50,0), сахар 4200 (12,2—60,0), таннин 4300 (12,2—50,0), декстран 4200 (21,0—59,5), поливиниловый спирт 4300 (21,0—54,3). Во всех случаях $U_1$ близка к $U_2$ из ф-лы: $\eta = A_2 \exp(U_2/RT)$, где $\eta$ — вязкость, измеренная на вискозиметре Оствальда, что противоречит теории (Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, М.— Л., 1945).

В. Цукерман

31836. **Рефрактометрическое определение констант диффузии в критической области для жидкостей с частичной взаимной растворимостью. Лоренцен, Хансен** (Refractometric determination of diffusion constants in the critical region of partly miscible liquids. Lorentzen Hans Ludvig, Hansen Bjørn Bergsnov), Acta chem. scand., 1957, 11, № 5, 893—895 (англ.); Исправление (Errata), № 9, 1607

В вертикальную призму с углом 60° и высотой 10 *мм* заливается 0,05 *мл* исследуемой жидкой смеси. Оптич. система дает на фотобумаге распределение по высоте показателей преломления жидкости, откуда определяется ее состав в различных точках. Ниже крит. т-ры $T_{(\text{крит.})}$ в жидкости возникают две фазы. После подъема т-ры выше $T_{(\text{крит.})}$ через прежнюю поверхность раздела происходит диффузия, и коэф. диффузии $D$ может быть вычислен из кривой показателей преломления. $D = 0$ при $T_{\text{кр}}$ и возрастает линейно с $T \to T_{\text{крит.}}$. Приведены результаты измерений для системы этиловый спирт — нитрил янтарной к-ты.

А. Лихтер

31837. **Электрогравитационное разделение двухкомпонентных растворов электролитов при малом расстоянии между электродами. Барановский, Фулинский** (Electrogravitational separation of binary solutions of electrolytes at a small distance between the electrodes. Baranowski B., Fuliński A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, cl. 3, 5, № 8, 821—825 (англ.; рез. русск.)

Предложена теория электрогравитационного разделения (Murphy G. W., J. Electrochem. Soc., 1950, 97, 405) двухкомпонентных р-ров электролитов. Приведены выражения для хода электрич. потенциала, конц-ии и конвекционного тока в межэлектродном пространстве, а также для соотношения конц-ий в верхнем и нижнем запасных сосудах в зависимости от макропараметров процесса. Проверка теории на водн. р-рах $CuSO_4$ показала ее применимость для начальных стадий электролиза ($t < 2$ час.), малых конц-ий (0,01—0,05 н.) и малых расстояний между электродами ($a < 0{,}08$ *см*).

В. Любимов

31838. **Ультразвуковое исследование электролитов. Кришнамурти** (Ultrasonic studies in electrolytes. Krishnamurty Bh.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 8, B-337—B-339 (англ.)

Измерена скорость ультразвука при 25° в р-рах KCl, NaCl, $NH_4Cl$, $NH_4NO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $MnSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в интервале конц-ий 0,1—1,0 *M*. Вычислены адиабатич. сжимаемости и кажущиеся мол. сжимаемости. Скорость звука возрастает линейно с увеличением конц-ии р-ра. Изменение с конц-ией адиабатич. сжимаемости согласуется с выводами теории сильных электролитов. В случае кажущихся мол. сжимаемостей предельные законы теории сильных электролитов выполняются только для конц-ий $> 0{,}25$ *M*, что объясняется особенностями ионных взаимодействий.

Б. Кудрявцев

31839. **Зависимость скорости ультразвука от структуры и молекулярного веса жидких систем. Мелконян Л. Г.**, Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-т, 1957, № 16, 19—31

На основании литературных данных и собственных измерений исследуется зависимость скорости ультразвука и плотности жидкой системы от среднего мол. веса и от структуры компонентов системы. Рассматриваются предельные углеводороды, непредельные углеводороды ряда этилена, непредельные углеводороды ряда ацетилена, одноатомные спирты, одноосновные к-ты, изомеры одноатомных спиртов, аромати. углеводороды и хлорозамещенные метана, а также близкие к идеальным бинарные смеси, компоненты которых не образуют хим. соединений: $C_6H_6$—$CCl_4$, толуол — $CCl_4$, *o*-ксилол — $CCl_4$, хлороформ — $CCl_4$, дифенилметан — гексан, хлористый метил — $C_6H_6$, этиленгликоль — $CH_3(CH_2)_9(C_2H_4O)_9OH$, метанол — поливинилацетат низкого мол. веса $\sim 1200$. Для характеристики межмолекулярных сил притяжения автор пользуется функцией $a = \alpha^2 v/2$, где $\alpha$ — скорость звука, $v$ — уд. объем системы. Функция $a$ зависит от среднего мол. веса системы и от природы компонентов (полярность, форма молекулы, разветвленность и расположение радикалов в молекуле) так, что $\overline{M} = M_0 + K(a - a_0)/a_0$, где $\overline{M}$ — средний мол. вес, $K$ — эмпирич. постоянная, в основном зависящая от полярности и разветвленности цепи молекул компонентов; индекс о относится к р-рителю. Для всех исследованных изомеров адиабатич. сжимаемость $\beta$ больше, а $a$ меньше по сравнению с соответствующими величинами для нормальной цепи. Изменения колеблются в пределах 3—16% для $a$ и 5—28% для $\beta$ и связаны, по-видимому, с изменениями поверхности молекул при изомеризации. Предполагается, что силы межмолекулярных притяжений в жидкостях в основном зависят от величины поверхности молекул, от их веса, от симметричности расположения полярных групп в молекуле и от межмолекулярного расстояния.

В. Цукерман

31840. **Диэлектрическая поляризация системы $C_2H_5COOH$—$C_5H_5N$ в диэтиловом эфире. Собчик** (Polaryzacja dielektryczna układu $C_2H_5COOH$ — pirydyna w eterze. Sobczyk Lucjan), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 349—350 (польск.; рез. русск.)

Измерения диэлектрич. поляризации системы пропионовая к-та — пиридин в эфире показали, что эфир отрицательно влияет на образование комплексов (РЖХим, 1958, 23912). Таким образом, увеличение полярности р-рителя не благоприятствует кислотно-основному взаимодействию. Значительное повышение протоно-донорных и протоно-акцепторных свойств р-рителя может, однако, привести к ионизации, особенно тогда, когда р-ритель охотно образует с возникающими ионами устойчивые сольваты, как это наблюдается в случае воды.

H. Wróblowa

31841. **Электронный парамагнитный резонанс в растворах электролитов. Козырев Б. М.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 6, 828—832

Методом сеточного тока с модуляцией магнитного поля на частоте $1{,}27 \cdot 10^7$ *гц* изучена зависимость от т-ры ширины линии электронного резонанса в р-рах солей ионов $Cr^{3+}$, $VO^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Mn^{2+}$. Измерения проведены в интервале т-р 20—100°. В водн. 0,005; 0,5; 1; 2 *M* р-рах $MnCl_2$ ширина линии $\Delta H$ возрастает с конц-ией р-ра, а температурная зависимость не изменяется при всех конц-иях. $\Delta H \sim$ линейно спадает от 20 до 80°, а затем возрастает. По мнению автора, при 80° происходит частичное разрушение гидратной оболочки иона $Mn^{2+}$, что приводит к понижению симметрии электрич. поля и соответственно к уширению линии. При введении в р-р соли LiCl излом кривой

$\Delta H$ наблюдается при 60°, по-видимому, ионы $Li^+$, обладающие большой склонностью к гидратации, быстрее разрушают гидратную оболочку иона $Mn^{2+}$. В зеленых и фиолетовых р-рах иона $Cr^{3+}$ наблюдаются различия как в величине $\Delta H$, так и в зависимости $\Delta H$ от т-ры. Таким образом, на основании изучения температурной зависимости ширины линии можно получить сведения о комплексообразовании в р-рах. В водн. р-рах солей $Cu(NO_3)_2$ $\Delta H$ возрастает пропорционально квадрату абс. т-ры и не зависит от конц-ии р-ра. Для р-ров солей ионов $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $V^{2+}$, $Cr^{2+}$, $Ni^{2+}$ в воде, спирте, глицерине, а также неводн. р-рах иона $Mn^{2+}$ поглощение не обнаружено даже при больших разбавлениях, что вызвано, по мнению автора, большой шириной резонансной линии.

К. Валиев

**31842. Об ассоциации ионов в растворах. 1. Образование ионных пар. Сухотин А. М.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 4, 792—801 (рез. англ.)

При помощи теории активированного комплекса для константы диссоциации $K$ ионных пар на ионы выведено ур-ние $K = (10^3/N)(M/8\pi kT)^{1/2}(\nu/r_0^2)\exp(-U(\text{дисс.})/kT)$. Энергия диссоциации ионной пары на ионы ($-U$(дисс.)) для р-ров с низкой диэлектрич. проницаемостью $D$ в первом приближении отождествляется с энергией кулоновского взаимодействия ионов $U(\text{дисс.}) = \varepsilon/Dr_0$, где $r_0$ — равновесное расстояние между ионами, $\varepsilon$ — заряд иона. Предложено ур-ние для вычисления частоты колебаний $\nu$ ионов в ионных парах. Найдено удовлетворительное согласие вычисленных и опытных (Kraus Ch., Fuoss R., J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 21), значений $K$ для р-ров нитрата тетраизоамиламмония в смесях диоксана с водой. Разработан способ теоретич. расчета $K$ ионных пар в р-рах с различной $D$, основанный на использовании закона Кулона и статистич. выражения для констант равновесия.

Н. Хомутов

**31843. Применение метода спектров поглощения спирто-водных растворов электролитов для изучения сольватации ионов. Поминов И. С.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2184—2190 (рез. англ.)

Определены координационные числа гидратации ионов с помощью спектров поглощения из конц-ии сольватированных ионов по интенсивности соответствующих линий при длине волны 3925 и 4119 A. Предложено ур-ние $\lg[y/(1-y)] = -n\lg[H_2O] + \lg A$, где $y$ — доля сольватированных ионов, равная отношению оптич. плотностей $D/D_0$ ($D_0$ — чисто спирт. р-ра, $D$ — спирто-водн. р-ра), $[H_2O]$ — молярная конц-ия воды в р-ре, $n$ — число молекул воды, входящих в состав смешанной спирто-водн. оболочки иона, $A$ — постоянная величина. Показано, что при отсутствии в спектрах спирто-водн. р-ров электролитов максимума поглощения величина $n$ не зависит от того, при какой длине волны определяются оптич. плотности р-ров. Для $CuCl_2$ в 0,01784 $M$ спирто-водн. р-ре $n = 2$. См. РЖХим, 1957, 495.

М. Сурова

**31844. К вопросу о сольватации ионов неодима в спирто-водных растворах. Поминов И. С.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 1926—1929

Изучены спектры поглощения р-ров $NdCl_3$ (конц-ия 0,07—0,6 $M$) в метиловом и этиловом спиртах с добавками различных кол-в воды. Обнаружено, что перестройка спектра поглощения при добавлении к спирт. р-ру воды происходит постепенно, причем даже при содержании 20—30 молей воды на 1 моль соли спектр поглощения не совпадает со спектром поглощения чисто водн. р-ра $NdCl_3$. Эти факты опровергают вывод А. Зайделя и В. Ротштейна (Докл. АН СССР, 1947, 57, 587) о невозможности существования смешанных водно-спирт. сольватов иона неодима.

С. Дракин

**31845. Спектрофотометрическое исследование гидролиза иона Fe (3+). III. Теплоты и энтропии гидролиза. Милберн** (A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron (III) ion. III. Heats and entropies of hydrolysis. Milburn Ronald M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 537—540 (англ.)

Исследован гидролиз иона Fe (3+) в интервале ионных сил до 1,00 при 18, 25 и 32°. Для основных р-ций: гидролиза $Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$ и димеризации $2FeOH^{2+} \rightleftarrows Fe(OH)_2Fe^{4+}$, а также для побочной р-ции $2Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2Fe^{4+} + 2H^+$ рассчитана величина изменения свободной энергии, теплоты и энтропии. Для сравнения $\Delta F$, $\Delta H$ и $\Delta S$ вычислены для другой побочной р-ции $Fe^{3+} + OH^- \rightleftarrows FeOH^{2+}$. Для р-ции димеризации иона $FeOH^{2+}$ получены отрицательные значения величин $\Delta F°$, $\Delta H°$ и $\Delta S°$ соответственно равные —2,0; —7,3 и —18, что согласуется с результатами ранее изученной р-ции димеризации иона $CeOH^{3+}$ (Hardwick T. J., Robertson E., Canad J. Chem., 1951, 29, 818). Повышение т-ры или уменьшение ионной силы сдвигает равновесие р-ции гидролиза вправо, а р-ции димеризации — влево. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 48550.

Э. Тетерин

**31846. Изучение химии галогенов и полигалогенидов. VIII. О реакции галогенидов йода с галогенидами алюминия. Попов, Стьют** (Studies on the chemistry of halogens and of polyhalides. VIII. On the reaction of iodine halides with aluminum halides. Popov Alexander I., Stute Francis B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5737—5740 (англ.)

Проведено спектрофотометрич. и электролитич. исследование систем $AlCl_3$—JCl, $AlCl_3$—JBr, $AlBr_3$—JBr, $AlBr_3$—JCl в р-рах в ацетонитриле ($CH_3CN$). Оба метода привели к аналогичным результатам, подтвердившим мнение авторов, что галогенид алюминия, сильно сольватированный ацетонитрилом, частично диссоциирует по схеме $AlX_3 \cdot nCH_3CN \rightleftarrows AlX_m \cdot nCH_3CN^{3-m} + (3-m)X^-$, где $m = 2,1$ или 0. Отмечено, что добавление JCl или JBr приводит к образованию соответствующего полигалогенидного аниона $JClX^-$ или $JBrX^-$. Показано, что $AlBr_3$ реагирует с ацетонитрилом подобно $AlCl_3$. Авторы впервые получили ранее не описанное твердое соединение $AlBr_3 \cdot 2CH_3CN$. Приведен также метод получения и некоторые свойства $AlCl_3 \cdot 2CH_3CN$. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 7775.

Э. Тетерин

**31847. Определение констант диссоциации метионина при различных температурах. Расчет изменения энтальпии, свободной энергии и энтропии. Пелletье, Кентен** (Détermination des constantes de dissociation de la méthionine à différentes températures. Calcul des variations d'enthalpie, d'énergie libre et d'entropie. Pelletier Simonne, Quintin Marguerite), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 7, 894—896 (франц.)

При помощи цепи Ag | AgCl, HCl | стекло | р-р аминокислоты + HCl (или NaOH) | KCl (насыщ. р-р) | $Hg_2Cl_2$ | | Hg измерены pH метионина в атмосфере $N_2$, в термостате, с точностью регулировки т-ры до 0,01°. В качестве стандартного в-ва применялся гликоколь; ионная сила р-ра рассчитывалась по ур-нию Хюккеля. Определены кажущиеся константы диссоциации для 10, 25, 30 и 40°. При 25° $pK_A$ 9,28; $pK_B$ 2,125. На основания зависимости $K$ от т-ры рассчитаны $\Delta H$; $\Delta F$ (*ккал/моль*); $\Delta S$ (энтр. ед.) для р-ции $NH_3RCOO^- \rightleftarrows NH_2RCOO^- + H^+$: 10,40; 12,66; —7,5; для р-ции $NH_3^+RCOOH \rightleftarrows NH_3^+RCOO^- + H^+$: $\sim$ 0,14; $\sim$ 2,90; (—9,3).

Б. Анваер

**31848. Равновесие переноса протона в смесях метиловый спирт-вода. Часть 4. Изменение ионного произведения метанола с температурой. Коскикал-**

лио (Proton transfer equilibria in methanol-water mixtures. Part 4. Variation of the ionic product of methanol with temperature. Koskikallio Jouko), Suomen kem., 1957, 30, № 9, B155—B156 (англ.)

В продолжение предыдущих исследований (РЖХим, 1958, 7277; 1957, 76738) изучено изменение ионного произведения метанола с т-рой в интервале 0°—45°; в этом интервале т-р p*K* не является линейной функцией от $1/T$. С ростом т-ры на 1° теплота ионизации метанола $\Delta H$ возрастает $\sim$60 *кал/моль*. Для метанола при 25° $\Delta H = 10{,}8$ *ккал/моль*, p*K* 16,73. Часть 3 см. РЖХим, 1958, 7277. О. Коновалов

31849. **Термодинамические константы диссоциации метиламиндиуксусной и диметилэтилендиаминдиуксусной кислот. Оккерблум, Мартелл** (Thermodynamic dissociation constants of methylaminediacetic acid and dimethylethylenediaminediacetic acid. Ockerbloom Nelson E., Martell Arthur E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 267—270 (англ.)

С помощью $H_2|AgCl|Ag$ элемента измерена э. д. с. в буферных р-рах диметилэтилендиаминдиуксусной к-ты (I) и метиламиндиуксусной к-ты (II). Полученные величины э. д. с. экстраполированы к бесконечному разбавлению. Отмечены 2 ступени диссоциации. На основании полученных данных определены термодинамич. константы диссоциации I и II в интервале 0°—40° и термодинамич. функции $\Delta F°$, $\Delta H°$ (*ккал/моль*) и $\Delta S°$ (энтр. ед.), которые для I соответственно равны: 6,294; 7,87; 3,68 и 15,3 (первая ступень) и 10,446; 13,08, 6,78 и 23,1 (вторая ступень); для II p*K*; $\Delta F°$; $\Delta H°$ и $\Delta S°$ соответственно равны: 2,138; 2,66; 0 и —9,5 (первая ступень) и 10,474; 13,09; 6,8 и —23 (вторая ступень). Н. Афонский

31850. **Растворы в серной кислоте. Часть XXIII. Криоскопические измерения нитробензола и нитротолуолов. Гиллеспи Робинсон** (Solutions in sulphuric acid. Part XXIII. Cryoscopic measurements on nitrobenzene and the nitrotoluenes. Gillespie R. J., Robinson E. A.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4233—4234 (англ.)

На основании криоскопич. измерений определены значения констант основной диссоциации нитробензола, *о*-, *м*-, *п*-нитротолуолов и *п*-хлорнитробензола, соответственно равные: 0,011, 0,062, 0,020, 0,094 и 0,003. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами. При измерениях в разб. серной к-те для мононитросоединений получены более завышенные значения констант основной диссоциации, по мнению авторов, вследствие того, что неионизованная часть нитросоединений высаливается электролитом $H_3O^+$, $HSO_4^-$. Часть XXII см. РЖХим, 1957, 76732. М. Сурова

31851. **Определение плотностей водных растворов NaCl по методу поглощения гамма лучей. Мумиков М.**, Докл. АН УзССР, 1956, № 10, 9—12 (рез. узб.); Тр. Узб. ун-та, 1955, вып. 59, 55—61

Интенсивность γ-лучей *I*, прошедших через слой р-ра NaCl, выражается ф-лой $I = a\rho^b$ ($\rho$ — плотность р-ра, *a* и *b* — константы), которая может быть использована для эксперим. определения $\rho$. С. Дракин

31852. **Спектры поглощения и константы диссоциации дифенилтиокарбазона (дитизона). Пилипенко, Дрокова** (Спектри поглинання і константи дисоціації дифенілтіокарбазону (дитизону). Пилипенко А. Т., Дрокова І. Г.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 113—116 (укр.; рез. русск.)

Изучены спектры поглощения дитизона в дихлорэтане и хлороформе. Определены максимумы поглощения в хлороформе при 605 и 440 *мμ*, в дихлорэтане — при 625 и 425 *мμ*. Исследовано распределение дитизона между водн. фазой и хлороформом и водн. фазой и дихлорэтаном при изменении pH водн. фазы. На основании полученных данных рассчитаны константы диссоциации дитизона для систем: хлороформ — вода и дихлорэтан — вода, соответственно равные $1{,}76 \cdot 10^{-11}$ и $0{,}76 \cdot 10^{-10}$. По резюме авторов

31853. **Коэффициент распределения хлорида железа, меченного $Fe^{55}$, между органическими растворителями и соляной кислотой. Мори, Цутия** (Mori Motohichi, Tsuchiya Ryokichi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure, Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1525—1528 (японск.)

Распределение $FeCl_3$ между HCl и каждым из соединений: $C_6H_6$, $CCl_4$, $CS_2$, $CHCl_3$, $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ и $C_2H_5 \cdot OC_2H_5$ определено с помощью меченого $Fe^{55}$, время полураспада 4 года. Результаты представлены в виде таблиц.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 14, 10195. T. Katsurai

31854. **Влияние растворителей на ионизацию органических галоидопроизводных. Часть V. Ионизация в смеси растворителей. Эванс, Мак-Юан, Томас** (The effect of solvents on the ionisation of organic halides. Part V. Ionisation im mixed solvents. Evans Alwyn G., McEwan I. H., Thomas J. H.), J. Chem. Soc., 1957, Nov. 4644—4649 (англ.)

Изучена с помощью спектров поглощения ионизация трифенилметилхлорида (I) в смесях *м*-крезол + + бензол (II) и *м*-крезол + гексан (III) и три-*п*-толилметилхлорида (IV) в смесях II, III и в *м*-крезол + + уксусная к-та (V). Показано, что в случае I прибавление *м*-крезола к бензолу или гексану заметно увеличивает ионизацию по сравнению с чистым *м*-крезолом. Для II добавление *м*-крезола к бензолу или к р-ру уксусной к-ты увеличивает ионизацию при мол. доле (МД) *м*-крезола $< 0{,}7$, после чего степень ионизации остается постоянной. Таким образом, при МД *м*-крезола $> 0{,}7$ II полностью ионизирован. Найдена линейная зависимость конц-ии иона карбония от конц-ии неионизированного галоидопроизводного. Указано, что ионизация приводит к образованию ионных пар. Криоскопич. методом определен мол. вес. *м*-крезола в уксусной к-те, равный 108. В смеси V *м*-крезол существует в виде мономера. Термодинамич. константа ионизации при 21° для р-ра IV в V (МД-1) равна 8,9, свободная энергия для р-ра IV в V — $1{,}3 \pm 0{,}2$ *ккал/моль*. Часть IV см. РЖХим, 1957, 499. М. Сурова

31855. **Взаимодействие четыреххлористого углерода с основными соединениями азота. Коллинс** (The interaction of carbon tetrachloride with basic nitrogen compounds. Collins R. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 22, 704 (англ.)

Р-ры триэтиламина (I), 2-диэтиламиноэтанола (II), бензиламина (III), циклогексиламина (IV) и диметиланилина (V) в $CCl_4$ выдерживались в закрытых колбах, и через 72 часа продукты р-ции собирались, не дожидаясь конца р-ции, промывались $CCl_4$ и сушились в эксикаторе. Из р-ров I, II, III и IV через час после растворения выпадали бесцветные кристаллы, которые являются гидрохлоридами соответствующих соединений. Для р-ра V выделить в-во не удалось. Сделан вывод, что к $CCl_4$ следует относиться с осторожностью, как к р-рителю, в случае соединений, содержащих основной атом азота. А. Попов

31856. **Диффузия фосфора и кальция в расплавах $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ и $CaO—P_2O_5$. Есин О. А., Воронцов Е. С., Чучмарев С. К.** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2322—2327

Методом радиоактивных индикаторов исследовалась одновременная диффузия P и Ca в расплавах, содержащих или 39,4% CaO, 21,2% $Al_2O_3$ и 38,8% $SiO_2$ или 30% CaO и 69,5% $P_2O_5$ при т-рах 1000—1500°. Установлено, что при плохой смачиваемости стенок тигля (графит) скорость перемещения P и Ca значительно

выше, чем при хорошей смачиваемости (корундиз): условные коэф. диффузии различаются в этих случаях почти на 2 порядка. Этот эффект объясняется поверхностной диффузией. Условные коэф. диффузии P и Ca близки между собой во всех исследованных случаях: при наличии и отсутствии поверхностной диффузии, а также при совместном и раздельном движении P и Ca. Относительно большая скорость перемещения P в отсутствие внешнего электрич. поля и литературные данные о практически полной неподвижности его при прохождении тока через расплав позволяют сделать вывод, что P в противоположность Ca диффундирует в незаряженной форме. В. Цукерман

31857. **Теория дискретных ионов и вязкое течение жидких силикатов. Маккензи** (The discrete ion theory and viscous flow in liquid silicates. Mackenzie J. D.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 11, 1488—1493 (англ.)

На описанной ранее аппаратуре (РЖХим, 1957 43922) измерены вязкости $\eta$ некоторых систем при т-рах 900—1400°. Точность измерений 8%, воспроизводимость 5%. Во всех исследованных случаях $\ln\eta$ линейно зависит от $1/T$; энергии активации вязкости $E_\eta$ равны (перед каждым в-вом указана его конц-ия в мол. %): 74,3 $SiO_2$, 7,2 $Na_2O$, 18,5 $K_2O$, 41,5 *ккал / моль*; 66,8 $SiO_2$, 11,4 $Li_2O$, 21,8 $Na_2O$, 37,6 *ккал / моль*; 71,0 $SiO_2$, 23,4 $Na_2O$, 5,6 CaO, 42,2 *ккал / моль*; 66,7 $SiO_2$, 25,0 $Na_2O$, 8,3 BaO, 40,3 *ккал / моль*. Эти величины близки к рассчитанным по ф-ле: $E_\eta = n_A(E_A)_x + n_B(E_B)_x$, где $n_A$ и $n_B$ — мол. доли двух окислов металлов, а $(E_A)_x$ и $(E_B)_x$ — соответственно энергии активации для двух групп периодической системы при полной конц-ии окисла металла, равной $x$. Таким образом, представление о существовании в расплаве дискретных агрегатов анионов, образующихся в результате разрывов кремниево-кислородного каркаса при добавлении окисла металла, оправдано не только в случае бинарных расплавов (РЖХим, 1956, 64562), но и для тройных систем; предлагается следующая ф-ла, основанная на этом представлении и на линейной зависимости предэкспоненциального множителя в ф-ле вязкости от состава: $\ln\eta = (\alpha + \beta C) + (\gamma + \delta C)/2{,}303RT$ ($C$ — полная мол. конц-ия окислов металла). Константы $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$ для I группы равны соответственно: —4,02; 0,0210; 60,52·10³: —0,752·10³ и для II группы: —4,99; 0,0195; 71,04·10³. —0,675·10³. В. Цукерман

31858 К. **Физическая химия расплавленных солей. Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А.** М., Металлургиздат, 1957, 359 стр., илл., 12 р. 80 к.

---

См. также: Растворимость 31714, 31720—31724. Термодинамика р-ров 31650, 31651, 31665. Термохимия р-ров 31655, 31656, 31658, 31659. Диффузия 31610, 31634. Структура и исслед. состояния в-в в р-рах 31419, 31454, 31460—31463, 31480, 31606. Гидролиз 31755, 31761, 31772, 32004; 11862Бх. Твердые р-ры 31738. Расплавы 31612, 31651, 31711, 31717

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

31859. **Числа переноса свинца и кадмия в нитратах, определенные аналитическим методом подвижной границы. Мангарадж, Адитья** (Transport number of lead and cadmium in their nitrates by analytical boundary method. Mangaraj D., Aditya S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 7, 539—542 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 5332) показано, что число переноса (ЧП) Cd с увеличением конц-ии $Cd(NO_3)_2$ от 0,01 до 0,50 *M* уменьшается с 0,426 до 0,403, а ЧП Pb в 0,015—0,50 *M* $Pb(NO_3)_2$ увеличивается с 0,46 до 0,49. По мнению авторов, характер изменения ЧП с ростом конц-ии нитрата определяется влиянием двух факторов: силы межионного притяжения вызывают уменьшение ЧП, а присутствие ионов $PbNO_3^+$ и $CdNO_3^+$ ведет к увеличению ЧП. А. Чемоданов

31860. **Установка для измерения электропроводности на промышленной частоте без применения платинированных электродов. Кричмар С. И.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 10, 2361—2363 (рез. англ.)

Описана установка для измерения электропроводности электролитов с применением любых некорродирующих электродов с незначительной поверхностью и переменного тока 50 *гц*. Увеличение доли омич. сопротивления электролита в общем сопротивлении цепи достигнуто за счет уменьшения диаметра трубы между электродами (сечение капилляра $3\cdot10^{-2}$—$1\cdot10^{-3}$ *см*², длина 20—25 *см*; поверхность электродов 5 *см*²). Измерения проводились на мосте Уитстона с катодным осциллографом в качестве нуль-инструмента. Точность метода 0,05—0,1%. А. Чемоданов

31861. **Окислительно-восстановительные потенциалы и структура молекул. Коидэ** (Redox potentials and molecular structures. Koide Shinji.), Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, **11**, № 8, 572—578 (японск.)

Обзор.

31862. **Изучение влияния растворенного $Ag_2SO_4$ на активность растворов $H_2SO_4$ методом измерения э.д.с. Воген, Лицке** (A study of the effect of dissolved $Ag_2SO_4$ on the activity of $H_2SO_4$ solutions by means of E. M. F. Measurements. Vaughen J. V., Lietzke M. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 16, 4266—4268 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1957, 11334) в интервале т-р ($t$) 0°—140° измерена э. д. с. цепи: Pt | $PbO_2$, $PbSO_4$, $H_2SO_4$ ($m$), $Ag_2SO_4$ | Ag, где $m$ равна 0,3; 0,5; 1,0 и 2,0 *Мл*. $PbO_2$ | $PbSO_4$-электроды (Э) получали нанесением прочного гальванич. осадка $PbO_2$ на Pt-анод из 35%-ной $HNO_3$, насыщ. $Pb(NO_3)_2$, с последующим погружением его в $H_2SO_4$, насыщ. $PbSO_4$ и $AgSO_4$. Ag/$Ag_2SO_4$ — Э состояли из Pt-спирали с нанесенными на нее кристаллами $Ag_2SO_4$, помещенную в $H_2SO_4$, насыщ. $Ag_2SO_4$. Исследована зависимость ($E$, $t$) для указанных конц-ий $H_2SO_4$ и найдены температурная зависимость активности (A) р-ров $H_2SO_4$, насыщенных $Ag_2SO_4$ и без $Ag_2SO_4$. В отсутствие $AgSO_4$ A падает с ростом $m$ и $t$; в присутствии $Ag_2SO_4$ A растет с увеличением $t$. Этот эффект следует учитывать при истолковании результатов, полученных при помощи Э Ag/$Ag_2SO_4$ в р-рах $H_2SO_4$. И. Киселева

31863. **К теории хингидронного электрода. Кравцов Е. Е., Карницкий В. А.** Тр. Отчетн. научн. конференции (Ростовск.-н/Д. мед. ин-т) за 1956 г. Ростов-на-Дону, 1957, 849—851

Измерены потенциалы $E$ 6 образцов угольных электродов в р-рах хингидрона (I) (от $10^{-5}$ *M* до насыщ. р-ра) (ацетатный буфер; pH 3,0; 4,2; 5,8; атмосфера $H_2$). При достаточно большой конц-ии I $E$ определяется только pH. При промежуточных конц-иях I $E$ изменяется в соответствии с адсорбционной изотермой Ленгмюра. Адсорбция I из р-ра доказана прямыми потенциометрич. измерениями. А. Чемоданов

31864. **Применение платинированных угольных электродов при электрохимических измерениях. Завгородний С. Ф., Камышников И. Ф.** Тр. Отчетн. научн. конференции (Ростовск.-н/Д. мед. ин-т) за 1956 г. Ростов-на-Дону, 1957, 841—842

На примерах определения констант диссоциации муравьиной и уксусной к-т кондуктометрич. методом, кондуктометрич. титрования HCl и $CH_3COOH$ р-ром NaOH, а также титрования манганата ацетатом Ba показана возможность применения платинированных угольных электродов вместо платиновых. Л. Кабанец

31865. **Каломельный электрод без платинового контакта. Камышников И. Ф., Карницкий В. А.** Тр. Отчетн. научн. конференции (Ростовск.-н/Д. мед. ин-т) за 1956 г. Ростов-на-Дону, 1957, 853—854

Показана возможность применения каломельного электрода с угольным контактом (графитовый стержень) вместо Pt-контакта. Описанный электрод стабилен и измеренные с ним pH согласуются с результатами обычных измерений. Л. Кабанец

31866. **Нестационарные характеристики стеклянных электродов. Окада, Ниси, Такахаси,** Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1955, 8, сент., 50 (японск.)

С целью автоматич. регулирования pH исследованы характеристики стеклянных электродов (СЭ) при быстром изменении pH. СЭ погружали в р-р, который затем с определенной скоростью замещали другим р-ром. Скорость изменения показаний СЭ зависит от конц-ии и буферных свойств р-ра, а также от скорости замены р-ра. Отставание показаний СЭ объяснено диффузией ионов водорода. Л. Левин

31867. **Электрохимические свойства глин. Дейвис** (Electrochemical properties of clays. Davis Lannes E.), Bull. Div. Mines. Dept Natur. Resources. State Calif., 1955, № 169, 47—53 (англ.)

Электрохимические свойства глин рассматриваются как результат взаимодействия электрически заряженных частиц, обычных ионов и молекул р-рителя. На основании критич. рассмотрения теорий мембранных потенциалов сделан вывод, что теория Теорелла — Майерса — Сиверса наиболее точно описывает мембранный потенциал глин. Е. Вайль

31868. **Электрохимическая адсорбция ионов углем из неводных растворов при различных концентрациях электролитов. Луненок-Бурмакина** В. А., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 4, 431—436

Описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 14888) изучено влияние ацетона (I) и уксусноэтилового эфира (II) на адсорбцию $Li^+$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$ и $Cl^-$ платинированным углем в атмосфере $H_2$. I сильно повышает адсорбцию $Li^+$ из 0,1 н. и слабее из 0,001 н. LiCl и оказывает такое же, но более слабое действие на адсорбцию двувалентных катионов из р-ров их хлоридов. I и II уменьшают адсорбцию $Sr^{2+}$ из р-ра $5 \cdot 10^{-5}$ н. $SrCl_2$. А. Городецкая

31869. **О зависимости точек нулевого заряда некоторых металлов от pH. Хейфец В. Л., Красиков Б. С.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 1992—1998 (рез. англ.)

При изучении зависимости емкости $C$ двойного электрич. слоя от потенциала $\varphi$ (РЖХим, 1954, 35687, 35688) в $H_2SO_4$, $Na_2SO_4$ и $KNO_3$ разных конц-ий при разных pH установлено, что в случае Pt, Pd и Co миним. значение емкости ($C_м$) в разб. р-рах и точка перегиба на кривых ($C$, $\varphi$) в конц. р-рах с понижением pH сдвигаются в положительную сторону. В р-рах разных конц-ий, но с постоянным pH $\varphi$ $C_м$ не меняется. Если увеличивается степень предварительного насыщения Pt водородом, то $C_м$ сдвигается в положительную сторону. В случае Ag, Cd, Zn, Cu и Hg, не адсорбирующих водород, $C_м$ не зависит от pH. Предполагается, что смещение $C_м$ с изменением pH на Pt, Pd и Co связано с изменением $\varphi$ нулевого заряда в результате изменения кол-ва адсорбированного водорода. И. Киселева

31870. **Исследование взаимодействия кислорода с никелем методом контактной разности потенциалов. Шурмовская Н. А., Бурштейн Р. Х.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1150—1153 (рез. англ.)

Исследование зависимости контактной разности потенциалов от т-ры поглощения кислорода (I) на Ni показало, что I, поглощенный в кол-ве $1{,}3 \cdot 10^{15}$ молекул $O_2$ на 1 *см*$^2$ истинной поверхности, вызывает при 35° увеличение работы выхода электрона (РВЭ) на 0,08 *в*, а при 100° — уменьшение РВЭ на 0,37—0,4 *в*. Уменьшение РВЭ объяснено подползанием I под верхний слой атомов Ni. Н. Шурмовская

31871. **Катализ и индукция. X. Новая теория электролиза и окислительно-восстановительных процессов. Шлейхер** (Katalyse und Induktion. X. Neue Theorie der Elektrolyse und der Redoxydationen. Schleicher Alwin), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 5, 348—352 (нем.)

Дальнейшее развитие взглядов автора на электрохим. процессы как явления, относящиеся к электромагнитной индукции токов. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 57183. И. Зайденман

31872. **Цементация металлов из растворов при помощи газообразных восстановителей. Петегем** (Cementatie van metalen uit oplossingen door gasvormige reduktoren. Peteghem A. P. van), Techn.— Wet. tijdschr., 1956, 25, № 10, 227—233 (голл.; рез. нем., франц., англ.)

Обзор. Рассмотрены теоретич. основы и практич. применение восстановления ионов металлов из р-ров при помощи газообразных восстановителей (CO, $H_2$). И. Левин

31873. **Применение метода безразмерных параметров при решении задач переноса при электролизе с постоянным током на плоском и шарообразном электродах. Коутецкий, Чижек** (Použití metody bezrozměrných parametru na řešení transportních problému při elektrolyse s konstantním proudem na rovinné a kulové elektrodě. Koutecký Jaroslav, Čížek Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 827—838 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 3, 914—928 (нем.; рез. русск.)

Показано, что решение задачи переноса при электролизе с постоянной плотностью тока на плоском электроде можно существенно упростить применением метода безразмерных параметров. Обобщены некоторые решенные раньше задачи. Применение преобразований позволяет решать мономолекулярные кинетич. задачи на шарообразном электроде совершенно аналогично случаю плоского электрода. Вычислена конц-ия электрохимически активных в-в на поверхности неподвижного шарообразного электрода при электролизе с постоянной плотностью тока для разнообразных схем деполяризации, содержащих, в частности, мономолекулярную р-цию в р-ре. L. Matoušek

31874. **Влияние добавок на температурный эффект на катоде и на катодную поляризацию при электроосаждении порошкообразного кадмия. Грицан Д. Н., Булгакова А. М.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 1943—1948 (рез. англ.)

В продолжение работ авторов (РЖХим, 1955, 13668, 13669; 1956, 15708, 15711) изучено влияние добавок поверхностно-активных в-в на температурный эффект $\Delta t_м$ (максим. разница т-р между катодом и р-ром) и катодную поляризацию (КП) при электроосаждении порошкообразного Cd из 0,1 *M* $CdSO_4$. Спирты жирного ряда, тимол, нафтолы, дифениламин, ацетофенон и йодистый тетраэтиламмоний не влияют на $\Delta t_м$ и КП. Отсутствие адсорбции этих добавок объясняется отрицательным зарядом поверхности Cd-катода, а также значительной окисленностью Cd-порошка и локальным

повышением т-ры у катода. Добавки желатины (I) увеличивают КП и $\Delta t_м$ уже при малых конц-иях I (до 0,1%); в области конц-ий I 0,1 — 0,4% $\Delta t_м$ и КП почти не меняются, а свыше 0,4% снова возрастают. Влияние I объясняется ее лучшей адсорбируемостью, а также возможностью образования ионно-коллоидных комплексов. Показано, что увеличение вязкости р-ра в присутствии I не является причиной повышения КП и $\Delta t_м$. З. Соловьева

31875. **Нитевой рост на медных катодах.** Овенстон, Паркер, Робинсон (Filamentary growths on copper cathodes. Ovenston T. C. J., Parker C. A., Robinson A. E.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 10, 607—611 (англ.)

Установлено, что возникновение нитевидных осадков при электроосаждении Cu происходит в тех случаях, когда разность потенциалов между катодом и анодом превышает 150 *мв*, и обусловлено загрязнениями, попадающими в электролит вследствие выщелачивания лака. Добавление анионных поверхностноактивных в-в к такому электролиту вызывает осаждение некачеств. осадков, но препятствует росту нитей, а в отсутствие лака анионные и неионные добавки не ухудшают нормального электроосаждения Cu. Указанные загрязнения имеют катионный характер, их действие нейтрализуется анионными поверхностно-активными в-вами. Описаны 2 типа нитевидных осадков Cu и обсуждается возможный механизм их образования. З. Соловьева

31876. **К исследованию механизма электролиза.** Балканский (Contribution à l'étude du mécanisme de l'électrolyse. Balkanski M.), Ann. phys., 1956, 1, mai-juin, 546—610 (франц.)

Изучалась поляризация (П) при выделении Cu из р-ров 0,1—0,001*M* $CuSO_4$, 0,1*M* $Cu(NO_3)_2$, 0,1*M* $Cu_3(PO_4)_2 + H_3PO_4$, 0,1*M* $Cu(CH_3COO)_2$ на Cu-электроде и на капельном Hg-электроде при 10—50°. П зависит от природы аниона, что автор объясняет влиянием анионов на гидратацию иона $Cu^{2+}$. Добавки посторонних электролитов ($H_2SO_4$, HCl, KCl, CsCl), как правило, уменьшают П при осаждении Cu на Cu-катоде, на Hg и амальгаме Cu. Исследовано также влияние на П добавок высокомолекулярных в-в (поливинилового спирта и некоторых патентованных препаратов) и определена вязкость р-ров $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ и $Cu(CH_3COO)_2$ различных конц-ий. См. также РЖХим, 1953, 2876; 1954, 17868, 47879; 1955, 9252. В. Михайлов

31877. **К механизму электроосаждения металлов; осаждение цинка.** Балканский (Zum Mechanismus der elektrolytischen Metallabscheidung. Insbesondere zur Abscheidung des Zinks. Balkanski M.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 1, 141—150 (нем.)

Снимались поляризационные кривые (ПК) при электроосаждении Zn из р-ров 0,01—0,1 *M* $ZnSO_4$ на капельном Hg- и амальгамном (1% Zn) электродах при различных pH (0,3—3,6) и т-рах (25—50°). Путем экстраполяции ПК (после внесения поправки на концентрационную поляризацию) определялись величины токов обмена $i_0$ и из температурной зависимости $i_0$ вычислялась энергия активации *W* электродного процесса. При осаждении Zn на Hg *W* значительно выше, чем для амальгамы (соответственно 4000 и 700 *кал* для 0,1*M* $ZnSO_4$)); *W* возрастает с уменьшением конц-ии $ZnSO_4$. Поляризация уменьшается с ростом конц-ии $ZnSO_4$, с понижением pH и при увеличении конц-ии KCl от 0,02 до 0,1 *M*. В. Лосев

31878. **Электрохимическая поляризация. II. Кинетика электрода $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ на нержавеющей стали.** Стерн (Electrochemical polarization. II. Ferrous-ferric electrode kinetics on stainless steel. Stern Milton), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 9, 559—563 (англ.)

В продолжение работы, опубликованной ранее (сообщение I, РЖХим, 1958, 10703) исследовалась система $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ на нержавеющей стали типа 304 (18,36% Cr, 9,06% Ni и 0,94% Mn) в атмосфере $N_2$. Стационарный потенциал $E_{ст}$ стального электрода в р-ре сульфатов ионов $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$ сдвигается во времени в положительную сторону и через 100 час. достигает постоянного значения, близкого к обратимому потенциалу этой системы. Катодные и анодные ($\eta$, $\lg i$) кривые в области как малых, так и больших $i$ хорошо согласуются с теоретич.; их коэф. наклона соответственно равны 0,123 и 0,102*в*; ток обмена $i_0 = 0{,}045$ $\mu a/см^2$ и $[\partial\eta/\partial i]_{\eta\to 0} = 0{,}52$. В присутствии 0,4 н. $NaNO_3$ несколько снижается коэф. наклона анодной кривой и вдвое уменьшается $i_0$. Г. Флорианович

31879. **Анодное окисление алюминия, хрома, гафния, ниобия, тантала, титана, ванадия и циркония при очень низких плотностях тока.** Джонсен, Адамс, Ван-Риссельберг (Anodic oxidation of aluminum, chromium, hafnium, niobium, tantalum, titanium, vanadium, and zirconium at very low current densities. Johansen Herman A., Adams George B., Van Rysselberghe Pierre), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 6, 339—346 (англ.)

В области потенциалов *E*, более низких, чем *E* выделения $O_2$, при 25° изучались процессы анодного образования оксидных пленок на Al, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Ti в р-рах бората аммония при перемешивании воздухом. Zr исследован ранее (РЖХим, 1955, 28566). Снимались кривые (*E*, *t*) при различных плотностях тока $i$ (до 100 $\mu a/см^2$). На основании опытных данных построены зависимости $\Delta E/i\Delta t$ от $\lg t$, которые оказались линейными. Из величин $\Delta E/i\Delta t$ вычислены и приведены в таблице электролитич. параметры и градиенты потенциалов электрич. полей в оксидных пленках, а также вычислены локальные токи, протекающие между микроанодами и микрокатодами на поверхности электрода. Н. Хомутов

31880. **Адсорбция и поглощение ионов сульфата пленкой окиси циркония.** Марагини, Серра (Adsorbimento ed inglobamento di ioni solforici nei film di ossido di zirconio. Maraghini Mario, Serra Maria), Ricerca scient., 1957, 27, № 8, 2468—2474 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

С применением радиоактивного изотопа $S^{35}$ исследовалась адсорбция (А) $SO_4^{2-}$ на Zr в 0,0001—0,02 *M* $Na_2SO_4$ (I). Показано, что во времени *t* А $SO_4^{2-}$ возрастает линейно с $\lg t$ и тем сильнее, чем выше конц-ия I, достигая в случае 0,02 *M* I через 48 час. $\sim 4\cdot 10^{14}$ ионов $SO_4^{2-}$ на 1 $см^2$. В присутствии NaCl А $SO_4^{2-}$ уменьшается. При анодной пассивации Zr в I током до 3 $ма/см^2$ А $SO_4^{2-}$ линейно растет с потенциалом (в области 20—80 *в*), т. е. в пассивную пленку включается значительное кол-во ионов $SO_4^{2-}$. Предполагается, что причиной нарушения пассивности Zr в присутствии ионов $Cl^-$ является замещение ими ионов $SO_4^{2-}$, адсорбированных в поверхностном слое. Г. Флорианович

31881. **Изучение анодов для электролиза. Часть I. О состояниях поверхности платинового анода. (I). О синтезе гидратированных платиновых окислов и их исследовании с помощью рентгеновских лучей.** Иноуэ (Inoue Toshio), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan., 1957, 25, № 7, 381—385, E-83—E-84 (японск.; рез. англ.)

В целях применения метода дифракции рентгеновских лучей для хим. анализа поверхностных окислов на Pt-аноде исследована кристаллич. структура обра-

цов $PtO_2 \cdot nH_2O$, полученных двумя различными методами (Vorhees, Adams, J. Amer. Chem. Soc., 1922, 44, 1397; Woeller, Z. anorgan. und allgem. Chem., 1904, 40, 422). Образцы содержали соответственно примесь Na и K. В первом случае обнаружена структура типа $PtS_2$ (гексагон. симметрия, константы решетки $a_0$ 3,08, $c_0$ 4,19 А). Атомы Pt и O располагаются в последовательности ...Pt OO Pt OO Pt... Структура образцов, полученных по второму методу, обладает тетрагон. симметрией, константы $a_0$ 4,85 и $c_0 = 5{,}61$ А.

А. Чемоданов

31882. **Электродные потенциалы и скорость окисления меди в растворах серной и соляной кислот.** **Кадек В. М., Лепинь Л. К.,** LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 8, 129—136 (рез. лат.)

Скорость растворения $v$ и потенциал $E$ Cu в 0,01—2 н. HCl (I) и $H_2SO_4$ (II) изменяются во времени, проходя через минимум, причем $E$ сначала сдвигается в отрицательном, а затем в положительном направлении. Предполагается, что причиной такого изменения $v$ является замена кислородной деполяризации на деполяризацию ионами $Cu^{2+}$, так как скорость первой падает из-за истощения $O_2$, а скорость второй возрастает с ростом конц-ии $C$ ионов $Cu^{2+}$. В случае II $E$ определяются $C$ по ур-нию Нернста, что приводит к линейной зависимости $E$ от $\lg v$. В случае I расчет осложнен возможным комплексообразованием. При низких конц-иях $H^+$ наблюдается повторное уменьшение $v$ во времени, что связано с уменьшением растворимости продуктов коррозии из-за увеличения pH со временем.

Г. Флорианович

31883. **Стехиометрическое число реакции выделения водорода на никеле в щелочных растворах: дальнейшие замечания по поводу статьи Хориути и Сугавара.** **Бокрис, Поттер** (The stoichiometric number for the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution: further comments on the work of Horiuti and Sugawara. **Bockris J. O. M., Potter E. C.**), Хоккайдо дайгаку сёкубай кэнкюдзё киё, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1957, 4, № 3, 256—258 (англ.)

Дискуссионная статья (РЖХим, 1957, 523, 524). Рассмотрен вопрос о возможной ошибке определения стехиометрич. числа $\nu = 2(\partial\eta/\partial i)_{\eta=0}(Fi_0/RT)$ из эксперим. данных. Для Ni-электрода в 0,18; 0,06 и 0,006 н. NaOH получены значения $\nu$, равные соответственно 1,7; 2,3 и 1,6.

П. Луковцев

31884. **О характере действия некоторых неорганических катионов при электровыделении водорода на цинке и никеле из кислых растворов.** **Вишомирскис Р. М., Матулис Ю. Ю.** LietTSR Mokslų akad. darbai, тр. АН ЛитССР, 1957, Б, № 4, 85—94 (рез. лит.)

Исследовано влияние добавок $Na_2SO_4$, $MgSO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$ (0,2 *M*) на перенапряжение $\eta$ выделения $H_2$ из $5 \cdot 10^{-3}$ *M* $H_2SO_4$ на вращающихся Zn- и Ni-катодах (3,3—100 об/сек) при 18° и $i$ $4 \cdot 10^{-5}$—$4 \cdot 10^{-2}$ *а/см*². Показано, что при добавлении ионов $Na^+$ к р-ру $H_2SO_4$ $\eta$ возрастает на 0,1 *в* при малых $i$ и, в результате появления предельного тока, еще на 0,55—0,60 *в* при больших $i$. Сравнение с данными для катодов из Cr, Al и Cu показывает, что рост $\eta$ является следствием резкого изменения pH р-ра в прикатодном слое (вытеснение $H^+$ ионами $Na^+$) и не зависит от природы металла катода. Влияние ионов $Mg^{2+}$ и $Al^{3+}$ имеет тот же характер, но значительно слабее, что связано с меньшей растворимостью соответствующих гидроокисей.

А. Чемоданов

31885. **Поведение металлокерамического железного электрода в растворах щелочи.** **Турапов М. К., Муртазаев А. М.,** Докл. АН УзССР, 1957, № 5, 27—31 (рез. узб.)

Металлокерамический Fe-электрод изготовлялся прессованием (1000 *кг/см*²) Fe-порошка, полученного разложением $Fe(CO)_5$ и спеканием при 400° в атмосфере $H_2$. Перенапряжение ($\eta$) водорода измерялось после 8—10-часовой поляризации от высоких плотностей тока к низким. Для всех исследованных р-ров (0,001 н. — 10 н. KOH), в отличие от гладкого электрода, тафелевская постоянная $b = 0{,}10$—$0{,}11$ *в*. Повышение конц-ии KOH снижает $\eta$: $\Delta\eta/\Delta pH$ составляет в 0,001—0,01 н. KOH $\sim 20$ *мв*, в 0,01—0,1 н. KOH $\sim 30$ *мв*, в 0,1—10 н.KOH $\sim 60$ *мв*. Путем сравнения поляризационных кривых гладкого и металлокерамич. Fe-электродов в 10 н. KOH оценена поверхность последнего ($\sim 2540$ *см*²/*г*).

Л. Кришталик

31886. **Применение метода меченых атомов к изучению механизма анодного выделения кислорода.** **Герович М. А., Каганович Р. И., Вергелесов В. А., Горохов Л. Н.,** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 5, 1049—1052

Изучался электролиз водн. р-ров 1—10 н. $HClO_4$, меченной изотопом $O^{18}$, при 20 и —30° (только для 10 н. $HClO_4$) с Pt-электродами. Измерялось анодное перенапряжение $\eta$, масс-спектроскопически определялся изотопный состав анодного $O_2$ для значительного интервала плотностей тока $i$ и определялось содержание $ClO_2$ и $ClO_3^-$ в анолите. При $\eta < 0{,}8$ *в* выделяющийся $O_2$ не содержит избыточного кол-ва $O^{18}$, а при более высоких $\eta$ $O_2$ обогащен изотопом $O^{18}$, содержание которого растет с возрастанием $\eta$ и с увеличением конц-ии $HClO_4$. Кривые $(\eta, \lg i)$ имеют 2 точки перегиба. Появление $ClO_2$ и $ClO_3^-$ в анолите наблюдается только для верхнего участка кривой $(\eta, \lg i)$. Рассчитана доля участия анионов $ClO_4^-$ в выделении $O_2$, равная нулю при малых $\eta$ и достигающая больших значений (82—85%) при высоких $\eta$. Авторы полагают, что при низких $\eta$ выделение $O_2$ происходит без участия ионов $ClO_4^-$ за счет разложения поверхностных окислов и разряда воды (РЖХим, 1957, 526). Лишь при высоких $\eta$, при которых обнаруживается $ClO_2$ в анолите, $O_2$ образуется частично за счет разряда $ClO_4^-$. Предполагается, что источником повышенного содержания в $O_2$ изотопа $O^{18}$ при умеренных и высоких $\eta$ является распад поверхностных окислов платины, обогащенных $O^{18}$ за счет р-ции их обмена кислородом с адсорбированными анионами $ClO_4^-$.

Н. Хомутов

31887. **Периодический процесс при электролитическом окислении метанола на платиновом аноде.** **Павела** (A periodic process in the electrolytic oxidation of methanol at platinum anode. **Pavela T. O.**), Suomen kem., 1957, **30**, № 7-8, B138—B139 (англ.)

Осциллографич. методом изучались открытые ранее (РЖХим, 1956, 12532) явления колебания потенциала при электролитич. окислении (O) метанола (I) на платинированном Pt-микроэлектроде в р-рах 1 н. $H_2SO_4$-1 *M* $CH_3OH$ при $i$ 80, 160 и 320 *ма/см*² при 20°. Потенциал O I составляет $\sim 0{,}55$ *в* (н. в. э.) и медленно возрастает с увеличением кол-ва прошедшего электричества. При $i = 320$ *ма/см*² наблюдаются периодич. изменения потенциала в интервале 0,69—0,87 *в*, которые рассматриваются как результат периодич. образования и последующего O мономолекулярного слоя I.

Н. Хомутов

31888. **Электролиз четыреххлористого титана в расплавленных хлористых солях.** **Иванов А. И., Гопиенко В. Г.,** Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 388—398

Исследовались условия электролиза $TiCl_4$ в расплавах I KCl-LiCl (эвт.); II KCl-NaCl-$MgCl_2$; III KCl-$MgCl_2$ (4 : 1); IV $CaCl_2$-$BaCl_2$-NaCl и V $AlCl_3$-NaCl в зависимости от плотности тока и т-ры. Опыты проводились в фарфоровых, кварцевых, корундовых и графитовых стаканах с графитовым анодом и с Mo-, W- или стальным катодом. При электролизе $TiCl_4$ в I выход по току (η) при 500° составлял 27%, а использование $TiCl_4$ 25%. Катодный осадок имел состав (%): Ti 92,5, Fe 0,77, C 2,5 и Si 3; в расплаве II η достигал 44,5%, использование $TiCl_4$ 54,4%. В III — IV катодный осадок содержал (в %) Ti 90—100, а в V Ti 80 и Al 13. С повышением т-ры во всех случаях увеличивалось загрязнение катодного продукта. Б. Лепинских

**31889. Изучение свойств водорода, растворенного в жидких шлаках, методом электродвижущих сил. Бармин Л. Н., Есин О. А., Чучмарев С. К.,** Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 9, 114—118

Для изучения поведения водорода в жидких шлаках при 1400—1600° K использовались 3 типа гальванич. цепей: а) водородный концентрационный элемент $H_2O$, $H_2$ | Pt | CaO, $Al_2O_3$, $SiO_2$, MgO | MgO | MgO, CaO, $Al_2O_3$, $SiO_2$ | Pt, $H_2$, $H_2O$; б) водородно-кислородный элемент ($H_2$, $N_2$, $H_2O$) | Pt | CaO, $Al_2O_3$, $SiO_2$, MgO | MgO | MgO, CaO, $Al_2O_3$, $SiO_2$ | Pt | ($O_2$, $N_2$, $H_2O$) с перегородкой из MgO, э. д. с. которого обусловлена р-цией образования р-ра $H_2O$ в шлаке при заданных значениях $P_{H_2O}$, $P_{H_2}$ и $P_{O_2}$; в) водородно-кислородный элемент с одним шлаком ($H_2$, $N_2$, $H_2O$) | Pt | CaO, $Al_2O_3$, $SiO_2$ | Pt | ($O_2$, $N_2$, $H_2O$), э. д. с. которого определяется следующим выражением: $E = E_{O_2}{}^0 - E_{H_2}{}^0 - (RT/2F) \ln [(a_{H^+}{}')^2 \cdot a'_{O^{2-}} / P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}]$. Полученные значения э. д. с., пропорциональные $\lg P_{H_2}$, позволили вычислить величину относительной активности $H_2O$, которая оказалась пропорциональной $\sqrt{a_{CaO}}$. Это подтверждает ранее высказанное предположение (Есин О. А. Электролитич. природа жидких шлаков. Изд. Дома техники Уральск. индустр. ин-та), что $H_2O$ находится в шлаке в форме анионов $OH^-$. Б. Лепинских

**31890. *Железный электрод гальванического элемента.* Шурмовская Н. А., Бурштейн Р. Х.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1176—1184

Наличие на порошкообразном Fe-электроде окисной пленки, соответствующей $2 \cdot 10^{15}$ молекул $O_2/см^2$ истинной поверхности, не изменяет стационарный потенциал Fe-электрода и его технологич. емкость в р-ре щелочи, но уменьшает скорость саморастворения (СС) Fe вследствие повышения перенапряжения водорода. СС Fe, покрытого окисной пленкой, при комнатной т-ре в 10 раз меньше СС чистого Fe. С повышением т-ры это соотношение уменьшается.

Н. Шурмовская

**31891. Полярографические методы изучения механизма выделения металлов из некоторых комплексов. Корыта** (Polarografické metody k zjištění mechanismu vylučování kovů z některých komplexů. Koryta Jiří), Chem. listy, 1957, **51**, № 8, 1544—1546 (чешск.)

Для случая комплексных соединений, в р-рах которых равновесия устанавливаются относительно медленно, выведены соотношения, позволяющие определять состав электрохимически восстанавливающихся частиц по зависимости тока при постоянном потенциале от конц-ии комплексообразователя или от конц-ии H+-ионов. Если величина предельного тока определяется скоростью диссоциации комплекса, то можно показать, какая из р-ций протекает наиболее медленно. Предложен метод вычисления констант устойчивости из разности $E_{1/2}$ кинетич. токов, отвечающих диссоциации комплекса, и $E_{1/2}$ свободных ионов. P. Zuman

**31892. К катализу выделения водорода на ртутном капельном электроде под действием аминов. Нюрнберг, Штаккельберг** (Zur Katalyse der Wasserstoffabscheidung an der Quecksilbertropfkathode durch Amine. Nürnberg H. W., Stackelberg M. v.), Levbold polarogr. Ber., 1956, 4, № 4, 199-200 (нем.)

Изучено каталитич. выделение водорода (КВВ) из ацетатных буферных р-ров под действием α,α′-дипиридила (I) и 8-оксихинолина (II). Судя по снижению высоты волны ККВ в присутствии адсорбирующихся в-в (*изо*-пропанол) и по характеру электрокапиллярных кривых и кривых (*i*, *t*), катализаторы (К), представляющие собой продукты восстановления I и II, адсорбируются на ртутном электроде (РЭ). Предполагается, что адсорбированный на РЭ К, присоединяя протон, образующийся за счет диссоциации к-т в р-ре вблизи РЭ, превращается в ониевый ион; последний разряжается на РЭ и после этого распадается на атомы H, которые попарно димеризуются, и адсорбированную частицу К. На полярограммах между волной ККВ, возникающей в присутствии I, и разрядом фона наблюдается волна, приписанная разряду протонов, образующихся за счет диссоциации воды. С. М.

**31893. О полярографировании производных антрахинона в ледяной уксусной кислоте. Старка, Выстрчил, Старкова** (Polarografie anthrachinonových derivátů v ledové kyselině octové. Stárka Luboš, Vystrčil Alois, Stárková Běla), Chem. listy, 1957, **51**, № 8, 1440—1448 (чешск.); Collect. czechosl. chem. commun., 1958, **23**, № 2, 206—215 (нем.; рез. русск.)

Исследовано полярографич. поведение некоторых замещенных производных антрахинона (I) и гелиантрона (II) в лед. $CH_3COOH$ с 10%-ной $H_2SO_4$ в качестве фона. Для всех 40 исследованных производных I и II наблюдаются двухэлектронные диффузионные волны восстановления, сопровождаемые обычно явлениями адсорбции. Для исследования обратимости электронного процесса использован переключатель Калоусека. Наклон кривых меньше, чем соответствует обратимому процессу, что объяснено образованием семихинонов. $E_{1/2}$ производных I (измерены по отношению к $E_{1/2}$ 2-метилнафтохинона): I —$0,27_2$ *в*; 2-метил-I —$0,29_2$ *в*; 1-окси-I —$0,32_0$ *в*; 2-окси-I —$0,32_1$ *в*; 1,2-диокси-I $0,40_8$ *в*; 1,4-диокси-I —$0,39_4$ *в*; 1,8-диокси-I $0,37_3$ *в*; 1,2,3-триокси-I —$0,36_9$ *в*; 1,2,4-триокси-I —$0,47_3$ *в*; 1,2,7-триокси-I —$0,41_4$ *в*; 1,2,5,8-тетраокси-I —$0,49_4$ *в*; 3-метил-1,6,8-триокси-I, —$0,28_0$ *в*; 1,5-диокси-4,8-диаминов-I —$0,43_1$ *в*; 1-окси-2-амино-I —$0,26_9$ *в*; 1-метокси-I —$0,21_5$ *в*; 2-метокси-I—$0,29_0$ *в*; 1-окси-2-метокси—I—$0,40_2$ *в*; 1,2-диметокси-I —$0.35_5$ *в*; 1,8-диметокси-I —$0,21_6$ *в*; 1-ацетокси-I —$0,25_9$ *в*; 2-ацетокси-I —$0,27_8$ *в*; 1,2-диацетокси-I —$0.31_9$ *в*; 1,4-диацетокси-I —$0,24_8$ *в*; 1-амино-I —$0,22_7$ *в*; 2-амино-I $0,22_1$ *в*; 1,4-диамино-$0,26_9$ *в*; 2,6-диамино-I —$0,12_9$ *в*; 2,7-диамино-I —$0,12_8$ *в*; 1-амино-2-метил-I —$0,26_0$ *в*; 1-бензоиламино-2-хлор-I —$0,23_8$ *в*; 1-амино-2,4-дибром-I —$0,22_6$ *в*; 1-амино-2-метил-4-хлор-I —$0,22_7$ *в*; 1-амино-2-метил-4-бром-I —$0,23_9$ *в*; 1-ацетиламино-2-метил-4-бром-I —$0,23_9$ *в*; 1-сульфоновая к-та-I —$0,20_0$ *в*; 1-хлор-I —$0,23_7$ *в*; 2-хлор-I —$0,28_4$ *в*; 1,5-дихлор-I —$0,24_4$ *в*; 2,6-дихлор-I —$0,26_6$ *в*; 1-хлор-2-карбокси-I —$0,24_0$ *в*; фенантренхинон + 0,05 *в*; гелиантрон (II) —0,18 *в*; 4,4′-диокси-2,2′-диметил-II —0,20 *в*; 4,4′-диокси-3,3′-диметокси-II —0,25 *в*. Замещение —OH группой в α- или β-положениях вызывает сдвиг $E_{1/2}$ на 50 *мв* в отрицательную сторону. Замещение группами —Cl, —$OCH_3$, —$OCOCH_3$. и —$CH_3$ в β-положении вызывает сдвиг $E_{1/2}$ на 15 *мв* в отрицательную сторону, но те же группы в α-положении вызывают сдвиг в положительную сторону. При замещении в α-положении преобладают индуктивные, а при замещении в β-поло-

жении — таутомерные эффекты. Исследована также кинетика фотодегидрогенизации II. P. Zuman

31894. **О полярографировании производных антрона в ледяной уксусной кислоте. Старка, Выстрчил** (Polarografie derivátů anthronu v ledové kyselině octové. Stárka Luboš, Vystrčil Alois), Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1449—1452 (чешск.); Collect. czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 2, 216—220 (нем., рез. русск.)

В лед. $CH_3COOH$ с добавкой 10%-ной $H_2SO_4$ антрон (I) и бензантрон вызывают образование необратимой двухэлектронной волны, высота которой лимитируется скоростью диффузии. Более затруднительное восстановление I объяснено возможностью енолизации. Замещение —OH группой в положениях 2, 3, 6 или 7 стабилизирует енольную форму, на что указывает сдвиг $E_{1/2}$ на ~100 *мв* в отрицательную сторону. Найдены $E_{1/2}$ (насыщ. к. э.): I —1,01 *в*; 1-окси-I —1,02 *в*; 3-окси-I —1,06 *в*; 4-окси-I —0,98 *в*; 1,2-диокси-I —1,12 *в*; 1-окси-2-метокси-I —1,01 *в*; 1,8-диокси-I —1,20 *в*; 3,4-диокси-I —1,07 *в*; 4,5-диокси-I —1,01 *в*; 1,2,3-триокси-I —1,18 *в*; 3,4,6-триокси-I —1,27 *в*; 4-хлор-I —0,99 *в*; 1,5-дихлор-I —0,99 *в*; 1,8-дихлор-I —1,08 *в*; бензантрон —0,89 *в*. При замещении —OH группой в положениях 1,4,5 или 8 наблюдаются только небольшие сдвиги $E_{1/2}$, что объяснено образованием водородных связей или стерич. влияниями. Биантронилы восстанавливаются с образованием двух волн; $E_{1/2}$ 1-й волны: биантронил (II) —0,62 *в*; 4,4'-диокси-II —0 61 *в*; 1,1'-диокси-2,2'-диметокси-II —0,69 *в*; 1,1'-диокси-8,8'-диметокси-II —0,81 *в*; 3,3'4,4'-тетраокси-II —0,58 *в*; 1,1'-дихлор-II — 0,77 *в*; 1,1',5,5'-тетрахлор-II —0,70 *в*. $E_{1/2}$ 2-й волны на ~400 *мв* более отрицательны. P. Zuman

31895. **Полярография производных мочевины и тиомочевины. X. Анодная деполяризация в растворах 3-замещенных 2-тиоксо-4-оксо-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохиназолинов. Парканьи** (Polarografie derivátů močoviny a thiomočoviny. X. Anodická depolarisace v roztocích 3-substituovaných 2-thioxo-4-oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahydrochinazolinů. Párkányi Cyril), Chem. listy, 1957, 51, № 4, 709—715 (чешск.); Collect. czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 1, 63—70 (русск.; рез. нем.)

Исследовано полярографич. поведение 2-тиоксо-3-фенил-4-оксо-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохиназолина (I), 2-тиоксо-3-*n*-метилфенил-4-оксо- 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрохиназолина (II) и 2-тиоксо-3-*n*-метоксифенил-4-оксо-1,2,3,4,5,6,7,8-окта-гидрохиназолина (III) в щел. буферных р-рах и в р-рах гидроокисей щел. металлов. Анодные волны, соответствующие образованию солей Hg, усложнены адсорбционными явлениями. Установлено, что поведение I существенно отличается от поведения II и III. Это может быть вызвано, с одной стороны, пространственным затруднением, с другой — плоскостностью молекулы. Сравнением полярографич. поведения I и 2-меркапто-3-фенилхиназолона-(4) установлено, что гидрирование бензольного кольца оказывает влияние на общее полярографич. поведение в-ва. II и III ведут себя очень сходно и аналогично тиобарбитуровым к-там и 4-метил-2-тиоурацилу. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 4872; см. также РЖХим, 1957, 34415. L. Matousek

31896. **Исследование химических процессов в факельных разрядах. 1. Миядзаки, Такахаси** (Miyazaki Shozo, Takahashi Saku), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1647—1651 (японск.)

Изучался синтез HCN из смесей паров метилового спирта (I) с $N_2H_2$ и $NH_3$ в факельном разряде с частотой 40 *Мгц* при атмосферном давлении. Проведены 4 серии опытов; в первой серии конц-ия паров I в $N_2$ изменялась от 0,5 до 10%; во второй серии 10%-ная смесь I с $N_2$ разбавлялась различным кол-вом $H_2$ (от 10 до 80% $H_2$); в третьей серии 10%-ная смесь I с $N_2$ разбавлялись $NH_3$ (от 30 до 90%); в четвертой серии 10%-ная смесь паров I с $H_2$ разбавлялась $NH_3$ (от 20 до 80%). Все опыты проводились при расходе смеси 500 и 1000 *см³/мин*. В продуктах р-ции, поглощенных 3%-ным р-ром $NH_3$, определялась HCN. Максим. выход (18%) получен в третьей серии опытов, несколько меньший выход (до 11%) — в четвертой серии. Предложены возможные схемы механизма р-ций, протекающих в разряде, и соответствующие кинетич. ур-ния. Ю. Емельянов

---

31897 К. **Электрохимия с введением в неорганическую химию. Изд. 4-е, перераб. и доп. Шмитт** (Elektrochemie mit Einführung in die anorganische Chemie. 4. verb. und erw. Aufl. Schmitt Karl. Leipzig, Fachbuchverl., 1957, 343 S., ill., 9.80 DM) (нем.)

31898 Д. **Изучение механизма электровосстановления нитробензола и некоторых его производных. Мартинюк Г. А.**, Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

---

**См. также:** Электроосаждение металлов 33142, 33143, 33147—33149, 33155, 33157, 33170, 33186. Коррозия 32815—32817, 32825, 32863. Полярография 32141, 32166, 32167, 32171, 32176, 32179, 32186, 32235. Хим. источники тока 33130, 33175. Электропроводность 31795, 31926, 31931. Методика электрохим. измерений 32191. Электрохимия расплавов 31858

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

31899. **Принципы адгезии. I, II, III. Хаувинк** (The principles of adhesion. I, II, III. Houwink R.), Metalen, 1957, 12, № 13, 224—233, № 13, 248—253 (англ.; рез. гол.)

31900. **Поверхностная энергия галогенидов щелочных металлов. Зеггерен** (Oppervlake-energieen van alkalihalogeniden. Zeggeren F. van), Chem. weekbl., 1957, 53, № 37, 497—500 (гол.; рез. англ.) См. РЖХим, 1957, 25885, 26349, 54062.

31901. **Предельные законы для поверхностного натяжения растворов сильных электролитов. Бравина В. Е.**, Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, 33, № 4, 1065—1067

Рассчитано изменение поверхностного натяжения в р-рах сильных электролитов, причем приняты во внимание некоторые ранее не учитывавшиеся эффекты. 1. В случае многовалентных электролитов несимметричного типа нарушается электронейтральность каждого элемента объема; поэтому при расчетах, кроме потенциала, обусловленного электростатич. изображением иона с учетом экранирующего действия окружающих ионов, следует учитывать дополнительное поле, вызванное асимметрией электростатич. картины. 2. Для 1 : 1-электролитов учтена диэлектрич. постоянная внешней среды. Предельный закон Онзагера — Сэмараса (Onsager L., Samaras N. T., J. Chem. Phys., 1934, 2, 528) оказывается частным случаем полученных общих ур-ний. С. Френкель

31902. **Электроотрицательность и влияние поверхности. Гайсинский** (Électronégativités et phénomènes de surface. Haissinsky M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 9, 655—658 (франц.)

Исходя из численных значений электроотрицательности *x*, рассчитанных по термохим. данным и ф-лам, выведенным из известного ур-ния Паулинга для энергии ковалентной связи, вычислены начальные тепло-

ты хемосорбции $Q$ $H_2$ на металлах (М): Ta, W, Cr, Ni, Fe, Rh, Pt, Cu, Co, Mo, Ru, Pd, Ir; CO на Ni и Fe и $C_2H_4$ на Ta, W, Cr, Fe, Ni, Rh. В случае CO и $C_2H_4$ приняты модели (I) и (II) соответственно. Вычисленные

$$\begin{matrix} M \\ M \end{matrix}\!\!>C=O \quad I \qquad \begin{matrix} CH=CH \\ | \quad\quad | \\ M\text{——}M \end{matrix} \quad II$$

ные этим способом $Q$ гораздо лучше согласуются с эксперим. $Q$, чем вычисленные по $x$. Последние рассчитаны из дипольных моментов связей. Ф-ла Стивенсона $x = 0{,}355\ \varphi$ ($\varphi$ — работа выхода электронов) справедлива для щел. и (за возможным исключением Be) щел.-зем. М, приблизительно справедлива для переходных (кроме благородных) М и неверна для всех М с $x \geqslant 2$. Простых соотношений между $x$ и электрич. моментами или потенциалами поверхностей М, на которых хемосорбирован слой газа, не наблюдается.

З. Высоцкий

31903. **Об искажениях в спектре поглощения адсорбированных веществ при измерениях в диффузно отраженном свете. Котов Е. И.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 368—371

Изучено влияние на спектр диффузного отражения величины адсорбции бензальдегида (I) на поверхности силикагеля (II) и алюмосиликагеля (III) ($S \approx 400$ *м²/г*). Спектры поглощения (СП) адсорбированного I сняты в области мономолекулярного заполнения поверхности до начала капиллярной конденсации. При малых степенях заполнения ($\theta \approx 0{,}001$) эти СП мало отличаются от СП I, растворенного в этаноле, так как молекулы I в адсорбированном состоянии изолированы друг от друга. С увеличением $\theta$ (начиная с $\theta = 0{,}01$) происходит сильное искажение спектра I, обусловленное изменением коэф. отражения от граней частиц адсорбента, покрытых адсорбированным I. Поскольку подобные искажения не наблюдаются при адсорбции I на непористом измельченном кварце, авторы приходят к выводу, что адсорбция I на II и III происходит неравномерно — в виде микрокапель в микропорах.

В. Афанасьева

31904. **О применении активированного угля в практике работы с дибораном и треххлористым бором. Михеева В. И., Дымова Т. Н.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2539—2542

Весовым методом определена поглотительная способность (ПС) активированного угля (АУ), высушенного до постоянного веса при 105°, по отношению к газообразным $BCl_3$ и $B_2H_6$ при 0°. Для $BCl_3$ ПС равна 55%, а для $B_2H_6$ 6% от веса АУ. Авторы предлагают использовать АУ в качестве ловушки, препятствующей попаданию $BCl_3$ и $B_2H_6$ в воздух лаборатории, и в качестве дозера этих в-в путем их десорбции с АУ при нагревании.

Ю. Эльтеков

31905. **Равновесная адсорбция из водных растворов глицерина на активированных угле и глине. Юкава** (Yukawa Masafumi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 9, 1012—1014 (японск.)

31906. **Метод определения удельной поверхности по адсорбции газов в мономолекулярной области. Каганер М. Г.,** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 251—254

Измерена адсорбция $N_2$ на силикагеле и алюмогеле при 77,4° K и $p/p_S$ $1 \cdot 10^{-8}$ —0,5. Используя ур-ние изотермы адсорбции Дубинина — Радушкевича и предполагая, что для любого адсорбента величина адсорбции $a_m$, соответствующая заполнению поверхности мономолекулярным слоем, получается экстраполяцией прямолинейного участка изотермы в координатах $[\lg a, \lg (p/p_S)]$, авторы предполагают новый метод расчета уд. поверхности $S$. Для 8 адсорбентов (углей, силикагелей, сажи графон, $Al_2O_3$, $BaSO_4$) проведено сопоставление значений $S$, рассчитанных данным методом и по БЭТ. Расхождение составляет $\sim \pm 4\%$. Для определения $S$ ур-нию Дубинина — Радушкевича придан вид $\lg a/a_m = -D(\lg p/p_S)^2$, где коэф. $D$ для низкотемпературной адсорбции $N_2$ на крупнопористых силикагелях $\approx 0{,}040$—$0{,}045$.

Ю. Эльтеков

31907. **Измерение удельной поверхности тонких порошков. Сравнение методов адсорбции газов и воздухопроницаемости. Матьюс** (Measurement of the specific surface area of fine powders. A comparison of the «gas-adsorption» and «air-permeability» methods. Mathews D. H.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 11, 610—613 (англ.)

Уд. поверхности ($S$) 19 порошков с различными хим. и физ. свойствами определены методом адсорбции $N_2$ при —196° (по БЭТ) и методом воздухопроницаемости, описанным Ригденом (Rigden P. J., J. Soc. Chem. Ind., 1947, 66, 130). Во всех случаях $S$ по БЭТ ($S_A$) значительно больше $S$ по воздухопроницаемости ($S_B$); отношение $S_A/S_B$ изменяется от 2 до 13. Столь большое отличие $S_A$ от $S_B$ объясняется тем, что методом воздухопроницаемости измеряется только $S$ сквозных каналов в плотном слое порошка, а адсорбцией $N_2$ измеряется также и внутренняя $S$ пор, трещин и тупиков между частицами. Для очень тонких порошков $S_B$ зависит от уплотнения слоя порошка.

А. Клячко

31908. **Структура искусственных графитов по данным рентгенографических, электрономикроскопических и адсорбционных исследований. Вильсон, Мак-Дермот** (The structure of artificial graphites as revealed by X-ray, electron microscope, and adsorption studies. Wilson L. G., McDermot H. L.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 1, 15—20 (англ.)

Сравнены методами рентгенографии, электронной микроскопии и адсорбции 3 искусственных графита (I) с различной пористостью: I с внутренней поверхностью $S = 18$ *м²/г* (РЖХим, 1956, 18923; 1957, 18747) и высокопористый ачесоновский I до и после обеззоливания плавиковой к-той. По изотермам адсорбция $S$ ачесоновского I до и после обеззоливания равна соответственно 380 и 385 *м²/г*. По рентгенограммам I с NaCl в качестве стандартного в-ва определены размеры кристаллитов, и без учета распределения кристаллитов по размерам, их $S$, равная для трех упомянутых образцов I соответственно 55, 220, и 230 *м²/г*. Электрономикроскопич. снимки качественно подтверждают эти данные.

Л. Разумова

31909. **Хроматография газов и паров. Каллисен** (Fractografia de gases y vapores. Callisen Federico I.), Industria y química, 1957, 18, № 4, 226—229 (исп.)

Обзор. Библ. 9 назв.

31910. **Газовая хроматография. Гальбек** (Gaschromatografi. En oversigt. Gjaldbaek J. Chr.), Dansk tidsskr. farmaci, 1957, 31, № 11, 225-235 (датск.)

Обзор.

31911. **Практическое применение теории хроматографии, основанной на теории противоточного распределения. Верзеле, Алдервейрелдт, Вандевалле** (The practical application of chromatographic theory based on the theory of CCD. Verzele M., Alderweireldt F., Vandewalle M.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 9—10, 570-589 (англ.)

Теория хроматографии (РЖХим, 1956, 46594) позволяет установить зависимость числа теоретич. тарелок $n$ от отношения $\beta$ между коэф. распределения ($K$) двух разделяемых в-в между подвижной и неподвижной фазами (ПФ). Пользуясь графиком, на который нанесены значения $n$, вычисленные для различных

β, определяют *n*, необходимое для разделения данных компонентов. Рассмотрены методы определения высоты теоретич. тарелок и *K* из эксперим. данных. Предельное значение β, при котором еще возможно разделение, равно 1,1. Опыты хроматографич. разделения на силикагеле подтвердили, что для смеси нафталина и фенантрена (I) (β = 2,7) получается хорошее разделение при применении изооктана (II) в качестве ПФ; для смеси I и антрацена (β = 1,1) разделение невозможно. Разделение продуктов гидролиза ксантогумола со смесью бензол-эфир в качестве ПФ также доказывает правильность теории. Для смеси лупулонов с фосфатным буферным р-ром в 25%-ном $CH_3OH$ в качестве неподвижной и II в качестве ПФ при длине колонки 78 *см* разделение неполное, при длине 125 *см* — полное. Б. Анваер

31912. **Распределительный хроматографический метод разделения и анализа углеводородных газов.** Туркельтауб Н. М., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 2102—2109 (рез. англ.)

Дан анализ роли носителя и природы неподвижной фазы (НФ) в распределительной хроматографии (РХ). Показано, что наличие микропор в сорбенте играет лишь отрицательную роль, тогда как присутствие макропор увеличивает скорость сорбции и улучшает разделительную способность колонки. Исследовано разделение смесей углеводородов (У) с применением различных носителей (прокаленный силигакель, крупнопористый кирпич, диатомит, крупнопористый силикагель АСК). Наилучшие результаты получены на диатомите. Для разделения предельных У можно применять неполярные р-рители типа вазелинового масла. Для отделения предельных У от непредельных следует применять полярные р-рители, как напр., дибутилфталат и нитробензол. Экспериментально установлено оптимальное соотношение между кол-вами носителя и НФ, рассмотрено влияние длины слоя сорбента, т-ры колонки и скорости газа на разделение двойных смесей У. Показано существенное значение внутренней диффузии и стеночього эффекта. $C_2H_6$ не отделяется полностью от $C_2H_4$ и $C_3H_8$ от $C_3H_6$ посредством РХ; целесообразно сочетание РХ с хроматермографией, при этом удается разделить 11-компонентную смесь У от $C_1$ до $C_5$. Из данных РХ вычислены теплоты растворения *н*- и *изо*-бутана и *н*- и *изо*-пентана в вазелиновом масле. Б. Анваер

31913. **Разделение гелио-неоно-азотных смесей путем комбинированной адсорбции и десорбции.** Зелинский (Rozdzielanie mieszanin helowo — neonowo — azotowych metodą kombinowanej adsorpcji i desorpcji. Zieliński E.), Przem. chem., 1957, 13, № 11, 642—646 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследована сорбция He, Ne и $N_2$ активными углями (АУ): карбопол Н2, карбопол-экстра, активированным углем Мерка, силикагелем и глиноземом при низких т-рах. Описан аппарат для разделения смесей He -Ne -$N_2$ путем комбинированной адсорбции и десорбции на АУ и приведены примеры практич. использования этого аппарата. Резюме автора

31914. **Электрофорез на инертном носителе.** Мюнье Роже, Успехи химии, 1957, 26, № 5, 568—607 См. РЖХим, 1956, 18948

31915. **К вопросу о механизме ионного обмена.** Горшков В. И., Панченков Г. М., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 3, 575—578

Предлагается следующая схема механизма обмена катионов на сульфосмолах: катионит, являющийся высокомолекулярной поликислотой, при погружении в полярный р-ритель ионизируется, но благодаря неподвижности анионных групп и наличию электростатич. сил. катионы также ограничены в своей подвижности и около поверхности раздела зерна с р-ром образуется ионное облако с довольно высокой конц-ией катионов. Наряду с этим происходит и ассоциация катионов с анионами смолы подобно тому, как это происходит и в свободных р-рах электролитов при конц-иях > 0,05 н. Диффузный ионный слой проникает в фазу р-ра достаточно глубоко, но с внутренней стороны, в толще зерна, глубина его проникновения значительно меньше. Равновесие ионизации катионита ABR может быть записано в форме: $ABR \rightleftarrows A^{+}B^{-}R \rightleftarrows A^{+} + B^{-}R$, где $A^{+}$ — катион, $B^{-}R$ — анионная группа смолы, $A^{+}B^{-}R$ — ассоциация катиона с анионом. Стандартная свободная энергия $\Delta F$ обмена $Me^{+} + H^{+}SO_3^{-}R \rightleftarrows H^{+} + M^{+}SO_3^{-}R$ состоит из двух слагаемых: $\Delta F$(эл.) (разности энергий электростатич. взаимодействия $H^{+}$ и $Me^{+}$ в ионной паре с $SO_3^{-}R$) и $\Delta F$(не эл.), определяемой неэлектростатич. силами взаимодействия молекул р-рителя с ионами. Для константы равновесия обмена *K* предлагается ур-ние: $-\lg K = \Delta F$ (не эл.)$/2{,}3RT + (N\varepsilon^2/4{,}6\ DRT)(1/a_{H^+} - 1/a_{M^+})$, где ε — заряд иона $H^{+}$, *D* — диэлектрич. проницаемость, $a_{H^+}$ и $a_{M^+}$ — дебаевские параметры, выражающие расстояния максим. сближения катионов с анионами смолы. Исследование равновесия обмена катионов щел. металлов $M^{+}$ на сульфосмолах в водно-спирт. р-рах с конц-ией спирта до 60% подтверждает наличие линейной зависимости $-\lg K$ от $1/D$. При конц-иях спирта > 60% эта линейная зависимость нарушается и кривые проходят через минимум. Линейной зависимости не наблюдается и в водно-ацетоновых р-рах. Эти отклонения от линейности обусловлены специфич. взаимодействием ионов $H^{+}$ с р-рителем. В. Анохин

31916. **О прочности связи ионов с функциональной группой ионита.** Головатый Р. Н., Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1957, вип. 7, ч. 3, 187—190

При стандартных условиях опыта (навески вофатита Р по 5 *г*, в одинаковых колонках, заряженные пропусканием по 40 *мл* 0,05 н. р-ров солей различных катионов, с последующей промывкой водой), определялась пороговая конц-ия HCl, при которой наблюдается появление аналитически открываемых кол-в катиона, после пропускания по 100 *мл* р-ров HCl заданных конц-ий. Установлены 3 группы катионов, характеризующиеся относительной легкостью отмывания: 1) 1-зарядные катионы, отмываемые 0,0005—0,001 н. HCl (щел. металлы и $NH_4^{+}$); 2) катионы $Mg^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, отмываемые 0,01 н. HCl; 3) $Zn^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Sn^{2+}$ (ионный потенциал $z^2/r < 5$), $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Bi^{3+}$, $Al^{3+}$ ($z^2/r > 8$), отмываемые 0,05 н. HCl. Относительную легкость отмывания автор связывает с энергией выхода иона из смолы, характеризуемой величиной $z^2/r$ (у 1-й группы < 2, у 2-й группы < 6) и величиной электросродства (разность между потенциалом ионизации и теплотой гидратации), которая для 1-й группы < 23, для 2-й группы ⩽ 100 (кроме $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$ и $Cd^{2+}$), для 3-й группы > 100. Явления комплексообразования вносят некоторое осложнение в эту схему относительной прочности связи катионов с катионитом. В. Анохин

31917. **Селективные иониты и селективные ионитовые мембраны.** Клячко В. А., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1049—1051

При использовании соответственно подобранных (селективных) катионо- и анионообменных мембран в качестве перегородок в аппарате для электродиализа получены $Na^{+}$ и $P^{*}O_4^{3-}$ радиохим. чистоты. При варьировании pH р-ра в средней ячейке удается разделять смесь W и Mo, $Na^{+}$, $K^{+}$ и $Li^{+}$, $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ и др., а также смесь органич. к-т и смесь органич. с неорга-

нич. к-тами. Показана возможность использования такой ячейки для изучения состава комплексных соединений. Значительно повышается эффективность разделения ионов по их подвижности при использовании столбика ионитовых мембран в качестве насадки, ибо при этом практически полностью устраняется влияние конвективного перемешивания и обратного диффузионного переноса. Л. Дмитриенко

31918. **Химия четырехвалентного германия. Часть V. Ионообменные исследования растворов германатов, содержащих многоатомные спирты. Эверест, Гаррисон** (The chemistry of quadrivalent germanium. Part V. Ion-exchange studies of germanate solutions containing polyhydric alcohols. Everest D. A., Harrison J. C.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4319—4323 (англ.)

Методом определения равновесного распределения германатов и хлоридов между р-ром и анионитом IRA-400 в $Cl^-$-форме исследовано комплексообразование германатов с многоатомными спиртами, добавляемыми в фазу водн. р-ра, при pH 6—12. В этих р-рах германаты обладают свойствами сильных к-т. В присутствии этиленгликоля германаты и $Cl^-$ сорбируются во всем исследованном интервале pH. В присутствии глицерина сорбция обоих анионов и 2-зарядного комплекса с отношением Ge : глицерин = 1 : 1 наблюдается только при pH > 9. Из р-ров с отношением Ge : маннит = 1 : 5 и 1 : 7 извлекается однозарядный комплекс состава Ge : маннит = 1 : 1 при pH > 8. При pH > 10,6 сорбируется 2-зарядный комплекс Ge : маннит = 1 : 2. В интервале pH 8—10,6 сорбируется смесь этих комплексов и $Cl^-$. Из р-ров с отношением Ge : маннит = 1 : 1 сорбируется однозарядный комплекс с отношением компонентов 1 : 1 при всех значениях pH. Часть IV см. РЖХим, 1957, 68466. В. Анохин

31919. **Изучение хроматографии многовалентных ионов с помощью меченых атомов. II. Вытеснительная хроматография $Sr^{2+}$ и $Ce^{3+}$ при значительных заполнениях адсорбента. Елочив С. Ю., Прусаков В. Н.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 8, 1784—1791 (рез. англ.)

По описанному ранее методу (часть I, РЖХим, 1958, 13938) исследованы закономерности вытеснения радиоактивномеченных катионов $Sr^{2+}$ и $Ce^{3+}$ р-рами HCl различной конц-ии и при степени начального заполнения колонки с катионитом КУ-2 в пределах $10^{-3}$ — 0,5 полной емкости. Получены кривые распределения конц-ий катионов в зависимости от времени и от расстояния от верха колонки. Семейства эксперим. кривых хорошо согласуются с теоретич. ур-ниями, выведенными на основе классич. теории равновесной хроматографии, с использованием изотермы обмена ионов различной валентности Б. П. Никольского. При преобладающей конц-ии вытесняющей к-ты (0,3—0,5 н. в случае $Sr^{2+}$ и 1,2—1,4 н. в случае $Ce^{3+}$) ионная сила принимается постоянной, а отношения коэф. активности $\gamma_M^{1/z}/\gamma_{H^+}$ = const определялись в спец. статич. опытах, на основании ранее определенных значениях термодинамич. констант обмена. Часть I см. РЖХим, 1958, 13938. В. Анохин

31920. **Изучение взаимодействия между гомоионными глинами и электролитами при помощи измерений активности. Бос** (Study of interaction between homoionic clays and electrolytes by means of activity measurements. Bose Saroj Kumar), J. Indian Sos. Soil Sci., 1957, 5, № 3, 141—145 (англ.)

Активность $a$ отдельных ионов в бинарной смеси определялась для изучения прямой и обратной р-ции Na-глина + KCl ⇄ K-глина + NaCl. $a$ определялась при добавлении вычисленных кол-в NaCl или KCl к соответствующим глинам. Для этой цели применялись мембрана из смолы и глиняный мембранный электрод с отношениями подвижности $K^+$ и $Na^+$, равными соответственно 1,62 и 5,87. Ход кривых $a_{Na}$ и $a_K$ в функции конц-ии добавленного электролита при прямой и обратной р-ции более или менее одинаков, и значения $a_{Na}$ и $a_K$ в прямой и обратной р-циях соответствуют друг другу. Это показывает, что гистерезисный эффект имеет место, даже в случае двух ионов с одинаковой валентностью. Резюме автора

31921. **Ионообменные реакции искусственных цеолитов бария и серебра. Ананд, Пури** (Ion exchange reaction of artificial barium and silver zeolites. Anand V. D., Puri Balwant Rai), J. Indian Soc. Soil Sci., 1957, 5, № 3, 163—167 (англ.)

Изучена способность препаратов цеолитов (Ц) Ba и Ag различного состава к извлечению ионов $SO_4^{2-}$ и $Cl^-$ из р-ра. Обсуждена роль глинозема в силикатных ионообменниках. Замена части Ba в бариевых Ц на Na значительно увеличивает диспергируемость Ц в воде. Это явление близко к диспергированию почв и указывает на сходство между искусств. и естественными силикатными материалами. Предложено использование Na-Ba-Ц для одновременного устранения жесткости и ионов $SO_4^{2-}$ из воды. Резюме авторов

31922. **Влияние температуры на ионообменное равновесие. I. Обмен натрий — водород и медь — водород. Боннер, Смит** (The effect of temperature on ion-exchange equilibria. I. The sodiu hydrogen and cupric-hydrogen exchanges. Bonner O. D., Smith Linda Lou), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1614—1617 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 77784), определены константы ($K$) обмена $Na^+$ — $H^+$ и $Cu^{2+}$ — $H^+$ между водн. р-рами нитратов Na и Cu в смеси с $HNO_3$ при ионной силе 0,1 и катионитом дауэкс-50 в температурном интервале 0—97,5°. Значения $K_H^{Na}$ уменьшаются с повышением т-ры, оставаясь, однако, > 1. Ход значений $K_H^{Cu}$ — обратный предыдущему. Соответственно этому значения энтальпии $\Delta H^0$ и энтропии $\Delta S^0$ при обмене $Na^+$ — $H^+$ отрицательны, а при обмене $Cu^{2+}$ — $H^+$ — положительны. Причиной указанных особенностей являются, очевидно, изменения с т-рой коэф. активности ионов в фазе катионита. В. Анохин

31923. **О применении диафрагм из ионообменных смол. Кувата, Йосикава,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 3, 41—45 (японск.)

---

**См. также:** Адсорбция 31793—31795, 31797, 31868, 31880, 32280, 32743, 32745, 33734. Поверхн. натяжение 31717. Исслед. поверхностей 31794, 31799. Хроматография 32145—32147, 32281, 11822Бх. Ионный обмен 32143, 32165, 32772, 33038. Электрофорез 32237; 11826Бх, 11889Бх. Тонкие пленки 32268

## ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

31924. **Влияние замораживания на свойства коллоидов. Бузаг** (Fagyasztás befolyása a kolloidok tulajdonságaira. Buzágh Aladár), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 9, № 1, 61—75 (венг.)

См. РЖХим, 1957, 74119.

31925. **Некоторые итоги развития физико-химической механики. Ребиндер П. А.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 11, 1284—1297

Обзор работ школы автора (РЖХим, 1955, 7897, 28603; 1956, 15795, 22151, 71368; 1957, 34112, 34113, 47574, 65826; 1958, 4045, 7146).

31926. **Влияние обменных катионов на осмотическое давление и электропроводность суспензий бентонита. Ойос-де-Кастро, Томас** (Influencia del cation de cambio en la presion osmotica y conductividad de suspensiones de bentonita. Hoyos de Castro Angel, Thomas Jesús), An. edafol. y fisiol. veget., 1956, **15**, № 12, 789-863 (исп.; рез. англ.)

Измерено осмотич. давление $\pi$ гомоионной 1%-ной бентонитовой суспензии (С) в коллоидной мембране (М) и найдено, что $\pi$ зависит от природы катиона и уменьшается в последовательности: $Li > Na > K > Mg > Ca > Ba$. Вычислена кажущаяся степень диссоциации, убывающая в последовательности: $Li > Na > Mg > Ca > K > Ba$. К тем же выводам приводят и измерения электропроводности $\lambda$; степень кажущейся диссоциации пропорциональна поляризационной емкости катиона. Из сопоставления результатов измерения $\pi$ и $\lambda$ одних и тех же С делается вывод, что катионы $Li^+$ и $Na^+$ диффундируют через М медленнее, чем остальные из исследованных катионов. Измерены также изменения $\pi$ и $\lambda$ гомоионных бентонитовых С в р-рах хлоридов соответствующих катионов, разделенных М. Резюме авторов

31927. **Медленная коагуляция коллоидного серебра. Рай, Гхош** (Slow coagulation of colloidal silver. Rai Rama Shanker, Ghosh Satyeshwar), Kolloid-Z., 1957, **154**, № 2, 146—149 (англ.; рез. нем.)

Медленная коагуляция золя Ag при добавлении различных кол-в $NaNO_3$, $KNO_3$, $Ba(NO_3)_2$ и $Mg(NO_3)_2$ изучена по поглощению света с длиной волны 620—680 *мμ*. Отношение времен, в течение которых достигалась одинаковая степень агрегации (одинаковое ослабление света) при двух различных конц-иях электролита, не было постоянным (как это следует из ур-ния Смолуховского), но изменялось по мере возрастания степени агрегации: вначале убывало, затем возрастало. Предположено, что наблюдаемые отклонения вызваны двумя факторами, действующими в противоположных направлениях: повышением плотности заряда частиц по мере их агрегации и медленностью процесса нейтр-ции заряда кол. частиц. И. Влодавец

31928. **Исследование седиментации глинистых минералов. Сообщение 2. Влияние ионов ОН на коагуляцию суспензий.Ояма, Усуи** (Oyama Tadashi, Usui Shin-nosuke), Нихон когё кайси, J. Mining and Metallurg. Inst. Japan, 1957, **73**, № 831, 551—555 (японск.; рез. англ.)

Показано, что $Ca(OH)_2$ или $Ba(OH)_2$ сильнее коагулируют водн. суспензии каолина или кварца, чем $CaCl_2$ или $BaCl_2$ соответственно. Исследовано влияние pH на коагулирующее действие ионов Ва в кварцевых суспензиях. В щел. среде коагуляция (К) проходит очень интенсивно, в то время как в кислой К не наблюдается. Сопоставляя явление К и значения $\zeta$-потенциала, найденные измерением потенциала течения, авторы полагают, что в щел. среде помимо ван-дер-ваальсовых сил существуют какие-то силы притяжения, более прочно сцепляющие взвешенные частицы. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 18958. Резюме авторов

31929. **Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами в водных растворах дезоксихолата натрия, содержащих деканол-1. Экваллъ, Фонтелль** (Small-angle scattering of X-rays in aqueous sodium desoxycholate solutions containing decanol-1. Ekwall Per, Fontell Krister), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 3, 568—569 (англ.)

В связи с тем, что растворимость *n*-ксилола в р-рах дезоксихолата Na (I) резко убывает при содержании деканола (II) $m \geqslant 40$ *мл* в 1000 *г* р-ра, исследовано рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами 0,35 *M* водн. р-рами I, с $m = 0$—100 *мл*. Показано, что при $m \leqslant 40$ *мл* кривые рассеяния имеют практически тот же вид, что и для чистого I; с ростом конц-ии II максимум I на кривых размазывается и сливается с фоном; одновременно появляется новое диффузное кольцо, регистрируемое под бо́льшим углом, нежели исходный максимум интенсивности. Эти изменения кривой рассеяния, по мнению авторов, указывают на радикальную перестройку мицелл I под действием II. Вначале мицеллы поглощают некоторое кол-во II, не претерпевая структурных изменений; при достижении крит. конц-ии II образуются новые, смешанные мицеллы I—II, неспособные солюбилизировать *n*-ксилол (мол. отношения II : I при этом равны 1 : 1 или 2 : 1). По-видимому, первичная структура этих новых мицелл определяется длинными парафиновыми цепями молекул II, которые ориентируются как в ассоциативных коллоидах парафинового типа. С. Френкель

31930. **Титрование и желатинизация водных растворов полиакриловой кислоты аминами. Ито, Судзуки**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 3, 387—389 (японск.)

Сняты кривые титрования водн. р-ров полиакриловой к-ты (I) $C_2H_5NH_2$, $(C_2H_5)_2NH$, $(C_2H_5)_3N$, NaOH и $NH_4OH$. Результаты обсуждены с точки зрения теории полиэлектролитов. Точка желатизации (ТЖ) р-ров I при добавлении $C_2H_4(NH_2)_2$ определена по изменению мутности. Установлена и обсуждена зависимость между степенью нейтр-ции I NaOH и соотношением амин : I в ТЖ. Показано, что помимо общеизвестной ТЖ имеется другая ТЖ при более высокой конц-ии амина.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 14, 10194. Katsuya Inouye

31931. **Образование мицелл из некоторых азокрасителей. Франк** (The formation of micelles of some azo dyes. Frank H. P.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 5, 480—495 (англ.)

С помощью измерений электропроводности, вязкости ($\eta$) и интенсивности рассеяния света ($H$) исследован процесс мицеллообразования в р-рах оранжевого II (I) и бензопурпурина 4B (II) в воде и в водн. р-рах KCl. Низкие значения $\eta$ и $H$ в водн. р-рах и резкое возрастание их в присутствии KCl показывает, что в воде I и II образуют сферич. мицеллы (М) очень малых размеров, превращающиеся под влиянием электролита в большие стержневидные М с мол. весом $W \approx 3 \cdot 10^4$ у I в 0,4 *M* KCl при 5° и $\sim 1,9 \cdot 10^6$ у II в 0,04 *M* KCl при 25°. У II образование таких М, напр., при охлаждении ранее нагретого р-ра, происходит крайне медленно (в течение нескольких дней), а распад — очень быстро, практически сразу же после нагревания р-ра. На основании полученных результатов детально рассмотрены возможные структурные модели М I и II и рассчитаны их размеры. А. Таубман

31932. **Влияние катионов на образование мицелл сульфонатов в бензоле. Кауфман, Синглетерри** (Effect of the cation on micelle formation by sulfonates in benzene. Kaufman Samuel, Singleterry C. R.), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 5, 465-479 (англ.)

Методами деполяризации флуоресценции (1), вискозиметрии (2) и денсиметрии (3) исследован процесс образования мицелл (М) в бензольных р-рах динонилнафталинсульфонатов 10 катионов (Li, Cs, Ca, Al и др.) в присутствии небольших кол-в воды. Методом (1) показано, что объем М ($V$) быстро возрастает с конц-ией р-ров до некоторых постоянных значений, не изменяющихся далее в широкой области конц-ий. Эта область не зависит от содержания в М воды и соответствует для всех исследованных мыл 9—14 кислотным остаткам на каждую М. С помощью метода (2) установлено, что форма М отлична от сферической и асимметрия их характеризуется отношением осей $\sim 2$. Рассчитанные методом (3) по данным для $V$ кажущиеся объемы динонилнафталинсульфонатных

ионов имеют одну и ту же величину для всех мыл, откуда следует, что различия в величине *V* связаны только с различными размерами катионов. А. Таубман

31933. **Влияние очистки на поверхностные свойства алкилсульфосукцинатов натрия. Вильямс, Вудберри, Диксон** (Purification and surface tension properties alkyl sodium sulfosuccinates. Williams E. F., Woodberry N. T., Dixon J. K.), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 5, 452—459 (англ.)

С помощью специально разработанной методики проведена тщательная очистка продажных стандартных препаратов ряда диалкилсульфосукцинатов Na (аэрозоли ОТ, IB и др.) и показано, что по мере удаления из них загрязнений на разных стадиях очистки поверхностная активность их постепенно снижается, а положение минимума на кривых поверхностное натяжение — конц-ия смещается в сторону бо́льших конц-ий. Из хода этих кривых авторы делают вывод об образовании мицелл и поверхностном гидролизе в р-рах исследованных в-в ниже крит. конц-ии мицеллообразования. А. Таубман

31934. **Влияние низших жирных кислот на солюбилизацию бутанола-1 в водных растворах натриевых солей жирных кислот. I, II. Бос, Мехротра** (Effect of lower fatty acids on the solubilization of butanol-1 in aqueous solutions of sodium salts of fatty acids. I, II. Bose A. N., Mehrotra K. N.), J. prakt. Chem., 1957, 5, № 1-2, 1—7, 8—13 (англ.; рез. нем.)

*I.* В продолжение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1957, 11423), исследована солюбилизирующая способность (СС) водн. р-ров каприлата (I), каприната (II) и лаурата Na (III) по отношению к бутанолу-1 в присутствии добавок жирных к-т (от пропионовой до каприловой). СС мыл возрастает от I к III по мере удлинения углеводородных цепей, добавки к-т понижают СС и в тем большей степени, чем короче цепь к-ты и чем выше ее конц-ия. Отсюда следует, что тенденция к образованию гидрофильных олеомицелл убывает с ростом содержания свободных к-т в р-ре, тогда как тенденция к образованию липофильных гидромицелл не зависит от наличия к-т. Измерения вязкости исследованных систем позволяют сделать ряд заключений о характере образующихся мицелл и о нахождении молекул к-т и соответственно молекул бутанола в свободном виде в р-ре или в мицеллах мыл.

*II.* Совершенно аналогичные результаты получены с водн. р-рами миристата, пальмитата и стеарата Na. Т-ра желатинизации возрастает с ростом углеродной цепи как мыла, так и добавляемых к-т. СС также увеличивается с ростом мол. веса мыла. А. Таубман

31935. **Рассеяние света в системах мыло — растворитель. Часть II. Стеарат натрия в октиловом и дециловом спирте. Измерения интенсивности. Бак** (Light scattering in soap-solvent systems. Part II. Sodium stearate in octyl and in decyl alcohol: intensity measurements. Buch K. P.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 9, 650—652 (англ.)

Измерения интенсивности и асимметрии светорассеяния в указанных в заголовке системах показывают, что в процессе желатинизации число рассеивающих частиц быстро увеличивается, а размеры их слегка убывают. Предельное значение асимметрии рассеяния (при 45 и 135°) $\sim$2,3, что характерно для стержневидных частиц. Часть I см. РЖХим, 1958, 24403. С. Френкель

31936. **Определение водоотдачи глинистых суспензий при помощи фильтровальной бумаги. Ло Цзэдун**, Дичжи чжиши, 1956, 10, 26 (кит.)

2 *см*³ суспензии наливают на круг диам. 2,5—3 *см*, нарисованный в середине бумажного диска, и спустя 30 мин. измеряют расстояние от края осадка глины до края влажной зоны, характеризующее водоудерживающую способность глины. Сун Ин-чжу

31937. **Коагуляция суспензий полиэлектролитами. Судзуки, Симидзу, Ито** (Suzuki Shigenari, Shimizu Kazurō, Itō Hiroo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 10, 742—744 (японск.)

31938. **Коллоидные свойства бентонита. VII. Скорость тиксотропной желатинизации. Ватанаба, Мацумото** (Watanabe Takehiko, Matsumoto Sachio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 11, 1215—1220 (японск.)

Часть VI см. РЖХим, 1956, 9546.

31939. **Исследование полярных саж. 1. Сажа, способная диспергироваться в воде. Окита, Отани** (Ohkita K., Ohtani H.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 1, 14—17, 77 (японск.; рез. англ.)

Сажа, окисленная обработкой смесью 35%-ной $H_2O_2$, уксусной и серной к-т, приобретает способность давать устойчивые дисперсии в 0,01—1 н. р-ре $NH_4OH$ или 0,01 н. р-ре KOH или NaOH. Несмотря на выделение при этом некоторого кол-ва $CO_2$, потери в весе сажи не наблюдается. При соответствующих условиях можно до 98% обработанной сажи диспергировать в воде или 0,01 н. $NH_4OH$, получая устойчивый колл. р-р любой конц-ии, способный флоккулировать при его подкислении или добавлении электролита (напр., NaCl или $MgSO_4$). Способность к диспергированию зависит от типа сажи, условий окисления и конц-ии $NH_4OH$. В. Кулезнев

31940. **Исследование дисперсности и структуры промышленных и графитизированных саж методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и коллоиднохимическими методами. Иноуэ** (Size and structure of commercial and graphitized carbon blacks by low-angle X-ray scattering and colloid-chemical methods. Inouye Katsuya), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 5, 525—531 (англ.)

При помощи рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ) и электронной микроскопии, по адсорбции йода и метиленовой сини из р-ров по теплоте смачивания метанолом вычислены средние размеры *d* частиц 14 образцов промышленных саж (ацетиленовой, термических, печных и канальных). Значения *d*, определенные электронномикроскопически и методом РМУ, довольно близки, хотя метод РМУ всегда приводит к более высоким результатам. Автор объясняет это различие тем, что отдельные частицы сажи могут быть связаны между собой углеродными мостиками, образуя гантели. На возможность образования подобных частиц указывают также измерения уд. сопротивления $\pi$ саж. Сравнение данных по адсорбции и теплоте смачивания показывает, что эти методы пригодны лишь для качеств. исследований. Для всех образцов саж, за исключением ацетиленовой, размеры кристаллитов, определенные по Дебаю — Шеферу, лежат в пределах 10—20 А. Для образца термич. сажи, подвергнутого графитированию в муфельной печи при 420, 620 и 990° и в печи Таммана при 1300, 1700, 2100, 2420, 2630 и 3170°, обнаружен рост кристаллитов в процессе графитирования; между тем *d* и $\lambda$ достигают максимума при 620°. Параллелизм в зависимости *d* и $\lambda$ от т-ры графитирования объясняется изменением состояния в сажевых агломератах — образованием слипшихся частиц, создающих более рыхлую упаковку, а не удалением газообразных в-в и ростом кристаллитов, как считают Шеффер и сотрудники (РЖХим, 1957, 12951). Ю. Эльтеков

31941. **О воздействии газов на флотируемость флюорита и барита. Бакакин В. В., Плаксин И. Н.,**

Чаплыгина Е. М., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 9, 96—100

В герметически закрытой флотационной машине изучено воздействие газов на флотируемость флюорита (I) и барита (II) олеатом Na. Вся подготовительная работа проводилась в токе Ar или $N_2$ высокой степени очистки. Флотируемость II почти не снижается в среде $N_2$ или Ar: извлечение II в концентрат остается равным 97—95,8%. Для II характерна способность устойчиво сохранять первоначально приобретенную флотируемость. Даже при большой конц-ии $O_2$ в пульпе флотация II возможна только в присутствии собирателя. Флотационные свойства I, в отличие от II, в значительной степени зависят от насыщенности пульпы $O_2$: они снижаются при недостатке $O_2$ и резко возрастают с увеличением конц-ии $O_2$. При высоком содержании $O_2$ в пульпе I флотируется и в отсутствие собирателя. Авторами сделана попытка объяснить указанные наблюдения на основании особенностей тонкой кристаллич. структуры I и II.

М. Липец

31942. **О возможности поверхностной активации и пассивации ядер при конденсации паров воды.** Измайлова Г. И., Прохоров П. С., Дерягин Б. В., Коллоид. ж., 1957, **19**, № 5, 556-561 (рез. англ.)

Исследована возможность изменения активности ядер конденсации NaCl и $SiO_2$ для паров воды. В качестве критерия активности принято номинальное крит. пересыщение $S_c$, при котором визуально наблюдается образование тумана. Значения $S_c$ измерялись в кювете поточного устройства; пересыщение обеспечивалось смешиванием двух встречных паровоздушных струй. Изменение активности достигалось адсорбцией на ядрах паров поверхностноактивных в-в для NaCl или дегидратацией для $SiO_2$ и приводило к уменьшению или увеличению значений $S_c$. Механизм явления, очевидно, заключается в изменении свойств поверхности ядер, что влечет за собой изменение скорости конденсации вследствие изменения коэф. аккомодации.

В. Дунский

31943. **Исследования в области аэрозолей. VIII—IX.** Фудзитани, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 910—917 (японск.)

Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 65848.

---

31944 П. **Метод получения золей кремнекислоты с частицами 5—8 *мμ* и получаемый по этому методу продукт.** Александр (Process forproducing sols of 5—8 Millimicron silica particles and product. Alexander Guy B.), [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2750345, 12.06.56

Раствор силиката щел. металла пропускают через колонну с катионообменной смолой в Н-форме. Образовавшийся золь кремнекислоты с частицами $< 5$ *мμ* подщелачивают до отношения $SiO_2$ : щел. окисел, равного 30 : 1 — 150 : 1 и выдерживают при 50—125°. Получаются золи кремнекислоты с частицами диам. 5—8 *мμ* и уд. поверхностью $A = 350—600$ *м²/г*. Скорость роста чатиц увеличивается с уменьшением отношения $SiO_2 : Na_2O$ и ростом т-ры выдержки. Посторонние электролиты удаляются из золя с помощью ионообменников. Для стабилизации подщелачивают золь, доводя отношение $SiO_2$ : щел. окисел до $1{,}2 \times \times 10^4/A$ — $12 \cdot 10^4/A$, и упаривают в вакууме до конц-ии от 15% до $(12\,000/A)$%. Полученные золи прозрачны и содержат $\leqslant 0{,}05$% солей. Описаны методы определения $A$ и анализа высокодисперсных золей кремнекислоты.

И. Слоним

---

**См. также раздел** *Химия высокомолекулярных веществ* **и рефераты:** Эмульсии 31829, 31831, 33701, 33704. 33822. Коллоиды 32096. Суспензии 32677. Аэрозоли 33509

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

31945. **Проект пересмотра номенклатуры неорганических соединений.** Зикмунд (Návrh na úpravu názvoslovia anorganických látok. Zikmund M.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 7, 446—448 (словацк.)

31946. **Конференция по неорганической химии, 2—4 мая 1957 г. [организованная Словацкой Академией Наук].** Зикмунд (Celoštátna konferencia anorganickej chémii 2—4 mája 1957. Zikmund M.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 7, 449—453 (словацк.)

31947. **Исследования механизма неорганических реакций и строения неорганических веществ с применением меченых атомов.** Странкс, Уилкинс (Isotopic tracer investigations of mechanism and structure in inorganic chemistry. Stranks D. R., Wilkins R. G.), Chem. Revs, 1957, **57**, № 5, 743—866 (англ.)

Обзор. Библ. 503 назв.

В. Ш.

31948. **Редкие металлы.** Савицкий Е. М. (Die seltenen Metalle. Sawizkij J. M.), Z. angew. Geol., 1957, 3, № 8—9, 388—392 (нем.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 61246.

31949. **Разделение некоторых редкоземельных элементов сухим способом. Применение к самарию и европию.** Ашар (Séparation de certains éléments des terres rares par voie sèche. Application au samarium et à l'europium. Achard Jean-Claude), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 13, 1064—1066 (франц.)

Для отделения Sm и Eu от других редкоземельных элементов (РЗЭ) использован описанный ранее метод (РЖХим, 1958, 10781), основанный на взаимодействии окислов РЗЭ с углеродом при высокой т-ре и в вакууме. Смесь РЗЭ иттриевой группы с углеродом нагревают до 1600° в колонке с тремя графитовыми тарелками, т-ра которых изменяется от 1100 до 600°. Осадок на 1-й тарелке состоит почти целиком из Sm, загрязненного следами Fu, Yb и Dy. На 2-й тарелке находится Sm с большой примесью Yb и следовым кол-вом Eu, на 3-й тарелке — Yb с примесью Eu. Если очистка Sm, содержащего 0,7% Eu и следы Gd, производится при не очень высокой т-ре, то первые фракции содержат чистый Eu. Этим способом удается выделить 50% Eu в виде концентрата, содержащего 80% Eu и 20% Sm. При более высокой т-ре весь Eu удаляется быстрее, но полученный продукт содержит всего 4—5% Eu. Если исходная смесь содержит Gd, то для получения чистого Sm нужно отогнать большую часть Sm; остаток обогащается Gd. Для получения металлич. Sm выделенный продукт, содержащий, помимо Sm, 1—2% C и SmO, нагревают в вакууме (давл. $\leqslant 10^{-4}$ *мм* рт. ст.) до 1300—1400°. Для очистки Eu окислы смешивают с углеродом и нагревают до 1300° в течение 4 час.; в конденсат переходит 80% Eu без примесей Sm и Gd. Полученный Eu содержит 1% C и EuO и подвергается дополнительной дистилляции

в вакууме при 1200°. Очищ. Eu содержит небольшое кол-во EuO. Н. Полянский

31950. **Кремний. Исицука**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 7, 47—49 (японск.)

31951. **О выделении урана и тория при помощи органических растворителей. 1. Коэффициент распределения растворов нитратов уранила и тория для сложных диэтиловых эфиров. Окада, Ниси, Асано**, Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, 1956, 9, март, 33 (японск.)

31952. **Получение безводной окиси лития. Обри, Глейтцер** (Préparation d'oxyde de lithium anhydre. Aubry Jacques, Gleitzer Charles), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 809—840 (франц.)

Окись лития образуется при диссоциации $Li_2O_2$, полученной действием конц. $H_2O_2$ на р-р $CH_3OLi$ в $CH_3OH$. Резюме авторов

31953. **Получение хлоратов кальция и натрия электролизом дистиллерной жидкости. Воронин Н. Н., Шахова М. А.**, Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 20—36

Электролизом дистиллерной жидкости без диафрагмы с хорошими технич. показателями получен р-р хлоратов как при электролизе с Pt-электродами, так и при электролизе с графитовыми анодами и Fe-катодами. Условием для получения хороших выходов по току является применение катодной плотности тока в пределах 0,02—0,03 *а/см²*. Т-ра электролиза при Pt-анодах 70—80°, а при графитовых 25—35°. Из резюме авторов

31954. **Цирконат калия $K_2Zr_2O_5$. Леман, Эрцбергер** (Kaliumdizirkonat $K_2Zr_2O_5$. Lehmann Hans-Albert, Erzberger Peter), Chem. Technik, 1957, 9, № 10, 599 (нем.)

В системе $K_2O—ZrO_2$ обнаружено единственное соединение $K_2Zr_2O_5$ (I), образующееся при спекании KOH и $ZrO_2$ при ~800°. Т-ра плавления I не определена вследствие испарения $K_2O$. I гидролизуется кипящей водой, растворяется в конц. HCl. Плотность I равна 4,2. Приведены данные дебаеграммы I. И. Рысс

31955. **К вопросу очистки двуокиси теллура от меди и свинца. Воробьева А. И., Меньков А. А.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2526—2529

Предложен хим. способ отделения примесей Cu и Pb, дающий возможность получить двуокись теллура с содержанием < 0,001% Cu и 0,004% Pb из исходного теллура, содержащего единицы или десятые доли процента Cu и Pb. Найдено, что атомное отношение Cu : Te в осадке, в виде которого производится удаление Cu, равно 4 : 3, а атомное отношение Pb : Te в аналогичном осадке 1 : 1. Показано, что соосаждение Cu(2+) и Pb(2+) с теллуристой к-той, осаждаемой при pH 3—4, очень велико. Показано, что Cu(2+) и Pb(2+) не мешают периодатометрич. определению Te. Резюме авторов

31956. **Исследование карбида бериллия. Часть I. Получение карбида бериллия. Оиси, Хамано** (Oishi Yasumichi, Hamano Yoshiteru), Осака когё гидаюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 2, 89—93 (японск.; рез. англ.)

$Be_2C$ получали из металлич. Be и сахарного угля при нагревании в индукционной печи в вакууме или атмосфере Ar. В вакууме р-ция протекала уже при 1000°. При 1500° получали очень чистый $Be_2C$, выше 1600° было обнаружено разложение $Be_2C$. В атмосфере Ar выход $Be_2C$ возрастал со временем и с т-рой до 1800°. Резюме авторов

31957. **Магнитная восприимчивость субнитрида стронция. Ария С. М., Ерофеева М. С., Мочалов Г. П.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1740—1743

Для выяснения валентного состояния Sr в $Sr_2N$ (РЖХим, 1955, 48708) определена магнитная восприимчивость $Sr_2N$. Измерения проводились методом Гуи с использованием кварцевых торзионных микровесов с электродинамич. компенсацией. Для молярной магнитной восприимчивости $Sr_2N$ при 20° найдено значение $155 \cdot 10^{-6}$, на основании чего авторы заключают, что $Sr_2N$ не содержит одновалентного Sr. По мнению авторов, так как в $Sr_2N$ атом N трехвалентен, то три валентных электрона двух атомов Sr обеспечивают связь с этим атомом N, а четвертый валетный электрон образует связь между атомами Sr, подобную металлич. связи. Отсюда следует: $Sr_2N$ является металлообразным соединением. Обсуждены некоторые причины наличия у изоатом энтальпий образования одного минимума и монотонного хода их в обе стороны от него. А. Пахомов

31958. **Получение арсената марганца. Такахаси, Сакураи, Като, Сасаки** (Takahashi Takehiko, Sakurai Mitsuru, Katō Kazuko, Sasaki Kumazō), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 9, 1014—1017 (японск.)

31959. **Получение ацетата уранила, применяемого в качестве аналитического реактива. Гу Чжэн-и, Фэй Дин-юань**, Хуасюэ шицзе, 1956, № 9, 481 (кит.)

31960. **Получение и свойства ацетата трехвалентного кобальта. Мори, Кюно, Сибата** (Mori Motohichi, Kyono Eishia, Shibata Muraji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 9, 1434—1437 (японск.)

31961. **Химические связи и магнитные свойства $Fe_3O_4$ и $Fe_2O_3$ и некоторые соображения о механизме окисления. Икэда**, Кагаку, 1956, 26, № 7, 360—361 (японск.)

31962. **Термогравиметрическое исследование простых и двойных сульфатов калия, рубидия и цезия. Демасьё, Малар** (Etude thermogravimétrique des sulfates simples et doubles de cobalt et de potassium, rubidium et césium. Demassieux Nathalie, Malard Colette), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 17, 1429—1432 (франц.)

Изучено поведение ряда сульфатов на термовесах при навесках 0,5 *г* и скорости нагревания 150 град/час. $M_2SO_4$, где M — K, Rb и Cs, начинают медленно испаряться выше 900°. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ теряет 6 молекул $H_2O$ между 40 и 170°; образующийся $CoSO_4 \cdot H_2O$ обезвоживается между 280 и 320°; выше 730° начинает образовываться $Co_3O_4$, разлагающийся при 900° до CoO. $M_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, где M — K, Rb и Cs, начинают терять воду при 100°, переходя в дигидраты, устойчивые при 140—190°, и полностью обезвоживающиеся при 230°; выше 900° начинается медленное испарение солей. И. Рысс

31963. **Боротартраты щелочноземельных металлов. I. Боротартрат калия-стронция. Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1494—1496

Боротартрат $K_2O \cdot 2SrO \cdot B_2O_3 \cdot 2C_4H_4O_5 \cdot 10H_2O$ (I) синтезирован двумя методами. 1. Сливанием водн. р-ров винной к-ты, $SrCl_2$ и $H_3BO_3$. При подщелачивании р-ра едким кали выпадает объемистый аморфный осадок, кристаллизующийся в течение суток. Кристаллы имеют форму пирамид. 2. При растворении $KHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ и $H_3BO_3$ в 20%-ном р-ре KOH и прибавлении водн. р-ра $SrCl_2$ выпадает осадок, кристаллизующийся через 2—3 часа. Уд. вес I равен 2,05 при 25°. I разлагается к-тами, в воде растворим слабо (2,71 *г/л* при 15—16°). При нагревании I до 250—280° постепенно выделяется вся кристаллизационная вода. При нагревании до 300° препарат I приобретает светло-

желтый цвет. Выше 350° I начинает терять $CO_2$ и окрашивается сначала в серый, затем в черный цвет, а при прокаливании до 800° остается белый остаток — смесь $K_2CO_3$ с боратом Sr. Снята кривая нагревания I. На термограмме в интервале т-р 96—249° обнаруживается эндотермич. эффект, соответствующий потере кристаллизационной воды, а в интервале 486—566° — экзотермич. эффект, сущность которого неясна. Предполагается, что разложение I идет в 2 стадии, так как боратовая перегруппировка у диборатов щел.-зем. металлов не наблюдается. Третий экзотермич. эффект в интервале 770—799°, по-видимому, связан с выгоранием углерода. При 942° начинается плавление.

Б. Видершайн

31964. **Применение солей гидразина и влияние катализаторов при получении производных боразола.** Эмелеус, Видела (The use of hydrazine salts and the influence of catalysts in the preparation of borazole derivatives. Emeléus H. J., Videla G. J.), Proc. Chem. Soc., 1957, Oct., 288 (англ.)

При синтезе ВВВ-трихлорборазола описанным ранее (РЖХим, 1956, 15809) методом из $BCl_3$ и $NH_4Cl$ увеличивается выход и уменьшается кол-во нелетучих продуктов при введении катализатора. Катализатор представляет собой металлич. Fe, Ni или Co, нанесенные на пемзу, и получается пропиткой пемзы нитратом металла с последующим прокаливанием и восстановлением окисла водородом. Кол-во катализатора порядка 10% от веса соли; в ходе р-ции катализатор частично превращается в галогенид. Р-ция $BCl_3$ с $NH_4Cl$ в присутствии катализатора завершается при т-ре < 120°, выход 50—60%; с $CH_3NH_2 \cdot HCl$ $BCl_3$ взаимодействует ниже 180°, выход 60%. Лучшие выхода дает также применение вместо $NH_4$-солей производных $N_2H_4$. Р-ция $9N_2H_4 \cdot 2HBr + 12BBr_3 \rightarrow 4B_3N_3H_3Br_3 + 42HBr + 3N_2$ в присутствии катализатора идет при т-ре < 200°, выход очищ. $B_3N_3H_3Br_3$ 40—45%.

И. Слоним

31965. **Новые бориды редкоземельных элементов.** Нешпор В. С., Самсонов Г. В. (Нові бориди рідкоземельних елементів. Нешпор В. С., Самсонов Г. В.), Доповіді АН УРСР, 1957, № 5, 478—479 (укр.; рез. русск., англ.)

Впервые получены и рентгенографически идентифицированы бориды диспрозия, гольмия и лютеция: $DyB_6$ (куб., *a* 4,13 A); $DyB_4$ (тетрагон., *a* 7,23; *c* 4,09 A); $HoB_6$ (куб., *a* 4,12 A); $HoB_4$ (тетрагон., *a* 7,15; *c* 4,09₅ A) и $LuB_6$ (куб., *a* 4,11 A); $LuB_4$ (тетрагон., *a* 7,15; *c* 4,04₅ A).

Резюме авторов

31966. **Исследование нитридов, ацетиленидов и силицидов. Доказательство существования иона $N^{3-}$. Изучение вопроса о существовании иона $HC_2^-$.** Масдюпюи (Contribution á l'étude des nitrures, des acétylures et des siliciures. Mise en évidence de l'ion $N^{3-}$. Recherches sur l'existence d'un ion carbone. Masdupuy E.), Ann. chimie, 1957, 2, № 7-8, 527—586 (франц.)

Измерена уд. электропроводность γ кристаллич. нитрида Li, полученного взаимодействием металлич. Li с $N_2$ при 450° и имеющего состав $Li_3N$. В пределах т-р 350—549° С график зависимости γ от обратной величины абс. т-ры *T* состоит из двух отрезков прямых, пересекающихся при $T = 719°$ K и $\gamma = 12{,}3 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Температурная зависимость γ может быть представлена ур-нием типа Смекала $\gamma = 5{,}28 \cdot 10^{-2} \exp(-6196/T) + 4{,}3 \cdot 10^7 \exp(-21\,700/T)$, характерным для ионной электропроводности. При электролизе $Li_3N$ при 480—550° выделяется Li на катоде и $N_2$ на аноде, и на электродах появляется э. д. с. поляризации. Автор считает доказанным наличие в $Li_3N$ иона $N^{3-}$. Мол. электропроводность Λ ацетилена в насыщ. р-рах его в воде, ацетоне и жидком $NH_3$ равна соответственно 0,023; 0,003 и 0,00073; диссоциация $C_2H_2$ в этих р-рителях незначительна, и электролиз не идет. Для р-ра $NaHC_2$ в жидком $NH_3$ $\Lambda = 3{,}2$ при разбавлении 10 650 *л/моль*. При электролизе р-ров $NaHC_2$ и аммиаката ацетиленида лития $LiHC_2 \cdot NH_3$ в жидком $NH_3$ на катоде выделяется металл, а на аноде — углерод, что указывает на наличие в р-рах иона $HC_2^-$. При попытке выделения $LiHC_2 \cdot NH_3$ из р-ра в жидком $NH_3$ выделяется $C_2H_2$ и $NH_3$, но разложение не доходит до образования $Li_2C_2$. Аналогично идет разложение аммиаката ацетиленида кальция $Ca(HC_2)_2 \cdot 4NH_3$. Аммиакат ацетиленида бария в жидком аммиаке имеет состав $Ba(HC_2)_2 \cdot 4NH_3$ и также разлагается при комнатной т-ре. При 120° в вакууме получается остаток, содержащий до 97% $BaC_2$; при 150° карбид бария разлагается. При нагревании Li с Si при 400—500° получается смесь, содержащая силициды $Li_4Si_2$ и $Li_6Si_2$ и непрореагировавшие Li и Si. Вода или разб. HCl выделяют из смеси $H_2$ и некоторое кол-во $Si_2H_6$. Отсутствие силикоэтилена в выделяющихся газах объясняется гидрированием его до силикоэтана водородом в момент образования.

И. Слоним

31967. **Три-*н*-бутилфосфат как экстрагент для неорганических нитратов. II. Нитраты иттрия и низших лантанидов.** Скаргилл, Олкок, Флетчер, Хесфорд, Мак-Кей. **III. Нитраты плутония.** Бест, Мак-Кей, Вудгейт. **IV. Нитрат тория.** Хесфорд, Мак-Кей, Скаргилл (Tri-*n*-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates. II. Yttrium and the lower lanthanide nitrates. Scargill D., Alcock K., Fletcher J. M., Hesford E., McKay H. A. C. III. The plutonium nitrates. Best G. F., McKay H. A. C., Woodgate P. R. IV. Thorium nitrate. Hesford E., McKay H. A. C., Scargill D.), J. Inirg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5—6, 304—314; 315—320; 321—325 (англ.)

*II.* Три-*н*-бутилфосфат (ТБФ) использован для разделения Y и низших лантанидов (La — Gd). Экстракция (Э) из р-ров $HNO_3$ возрастает с кислотностью, но в области 4—7 *M* $HNO_3$ коэф. распределения часто уменьшается. Э при низкой кислотности и высокой конц-ии $NO_3^-$ обычно высока. Э возрастает с увеличением порядкового номера в ряду лантанидов и для Y больше, чем для любого из лантанидов при кислотности > 5 *M* $HNO_3$, но меньше при более низкой кислотности. Факторы разделения для последовательно расположенных лантанидов возрастают с кислотностью и достигают значения 2; факторы разделения высоки в системах с низкой кислотностью, но высокой конц-ией нитрата, и в присутствии теноилтрифторацетона в органич. фазе. Установлено образование $Y(NO_3)_3 \cdot 3$ ТБФ и $Ce(NO_3)_3 \cdot 3$ТБФ.

*III.* $Pu(NO_3)_3$ практически не экстрагируется ТБФ, а $Pu(NO_3)_4$ и $PuO_2(NO_3)_2$ легко экстрагируются. $PuO_2(NO_3)_2$ менее способен к Э, чем $UO_2(NO_3)_2$. Установлено образование $Pu(NO_3)_4 \cdot 2$ТБФ и $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 2$ТБФ. Показано, что в случае $Pu(NO_3)_4$ температурный коэф. Э мал и что $UO_2(NO_3)_2$ понижает Э. Повышение конц-ии $Pu(NO_3)_4$ может или повышать, или понижать коэф. распределения в зависимости от условий.

*IV.* $Th(NO_3)_4$ быстрее экстрагируется ТБФ, чем редкоземельные элементы, но хуже, чем $Pu(NO_3)_4$. Установлено образование $Th(NO_3)_4 \cdot 2$ТБФ. $Th(NO_3)_4$ легче экстрагируется из слабокислых р-ров $NaNO_3$, чем из р-ров $HNO_3$ той же конц-ии, но при pH > 3 коэф. распределения уменьшается в результате гидролиза. Часть I см. РЖХим, 1957, 63265.

Резюме авторов

31968. **Исследование структуры неорганических соединений при помощи радиоактивных изотопов. I. Исследование структуры гексаметафосфатов при**

помощи $Sr^{90}$. **Рипан, Марку** (Studiul structurii combinaţiilor anorganice cu ajutorul izotopilor radioactivi. I. Studiul asupra structurii hexametafosfaţilor cu ajutorul stronţiului radioactiv-90. Ripan Raluca, Marcu Gheorghe), Comun. Acad. RPR, 1957, 7, № 3, 323—327 (рум.; рез. русск., франц.)

Для определения структуры гексаметафосфатов приготовлен гексаметафосфат Sr. Путем синтеза, за которым следовало разложение, исследовано распределение активности и установлено, что в $SrSO_4$, полученном растворением гексаметафосфата в HCl и обработкой $Na_2SO_4$, появляется $\sim 4\%$ общей активности. Это распределение активности свидетельствует о различном способе образования связи атомами стронция в исследованном соединении. Резюме авторов

31969. **Строение и свойства полифосфатов. XI. Гидролитическое разложение соли Грэма. Мак-Каллох, Ван-Уэйзер, Гриффит** (Structure and properties of the condensed phosphates. XI. Hydrolytic degradation of Graham's salt. McCullough J. F., Van Wazer J. R., Griffith E. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4528—4533 (англ.)

Нагреванием $NaH_2PO_4$ в течение 1,5 суток при 700° и быстрым охлаждением расплава между двумя Cu-блоками получены препараты соли Грэма (I) со средней длиной полифосфатной цепи $n = 110—145$, содержащие 8—11% $P_2O_5$ в форме циклич. фосфатов. Методами хим. и хроматографич. анализа изучен гидролиз 1%-ного р-ра I при 30, 60 и 90° и pH 4, 7 и 10. На 1-й стадии процесса, пока прореагирует $< 10\%$ средних групп полифосфатных цепей, ход гидролиза можно охарактеризовать константами нулевого порядка: для суммарной р-ции гидролиза $k_M$, для образования конечных групп $k_e$, для образования ортофосфата $k_o$. Величина $k_M$ растет при подкислении до pH 4 и мало меняется при подщелачивании до pH 10. Энергия активации гидролиза равна $\sim 26$ *ккал/моль* связей P—O—P. Значение $k_o$ уменьшается с ростом pH, добавление 0,5 *M* NaBr уменьшает $k_o$ в кислых р-рах. $k_e$ проходит через минимум при pH 7, NaBr уменьшает $k_e$ в кислой среде и увеличивает в щелочной. Гидролиз I может идти тремя путями: 1) последовательным отщеплением конечных групп в цепях; 2) расщеплением длинных цепей на 2 примерно равные части; 3) отщеплением циклич. триметафосфата с последующим размыканием цикла. В нейтр. среде гидролиз идет по путям 1 и 3, в щел.— преимущественно по пути 3, в кислых р-рах одинаково вероятны все 3 направления гидролиза. Часть X см. РЖХим, 1958, 13981. И. Слоним

31970. **Химия урана. Кигоэ**, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, 10, № 6, 74—78 (японск.)

31971. **Константы ионизации янтарной кислоты и константы устойчивости комплексов ионов щелочных и щелочноземельных металлов с янтарной кислотой. Сюй-Гаун-сянь, У Цзинь-гуан, Янь Цзю-ань-цуй** (Hsu Kwang-hsien, Wu Chin-kwang, Yen Tsun-tsui), Бэйцзин дасюэ сюэбао. Цзыжань кэсюэ, Acta Scient. natur. Univ. pekinensis, 1957, 3, № 3, 357—373 (кит.; рез. англ.)

Найдены значения констант диссоциации янтарной к-ты (I) и констант устойчивости комплексов I с ионами щел. и щел.-зем. металлов. Установлено расхождение между полученными и прежними (Cannan R. K., Kibrick A., J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 2314) данными. По резюме авторов

31972. **Состав комплексов меди в растворах цианида одновалентной меди. Ротбаум** (The composition of copper complexes in cuprocyanide solutions. Rothbaum H. P.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 11, 682—686 (англ.)

Измерен потенциал Cu в р-рах CuCN. Полученные значения согласуются с вычисленными в предположении о наличии в р-ре ионов $Cu(CN)_4{}^{3-}$, $Cu(CN)_3{}^{2-}$ и $Cu(CN)_2{}^{-}$; вычислены константы ассоциации этих комплексов. Существование $Cu(CN)_4{}^{3-}$ установлено по УФ-спектру поглощения. Резюме автора

31973. **К вопросу о существовании молекулярных соединений трихлорида и трибромида мышьяка с серебром и медью. Рюдорф, Гелинек** (Zur Frage der Existenz der Anlagerungsverbindungen von Arsentrichlorid und-tribromid an Silber und Kupfer. Rüdorff Walter, Gel'inek Jürgen), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2654—2659 (нем.)

По литературным данным (Helpert S., Hermann F., Ber. dtsch. Chem. Ges., 1913, 46, 2218) при нагревании смеси Ag или активного порошка Cu с $AsCl_3$ или $AsBr_3$ в запаянной трубке при 100° образуется ряд «молекулярных соединений». Рентгенографич. и хим. анализом авторы показали, что в этих условиях в действительности получаются смеси галогенидов Ag(1+) и Cu(1+) с аморфным мышьяком, образующиеся по р-ции $3M + AsX_3 = 3MX + As$. В препаратах, образующихся с порошком Cu, содержится также примесь $CuAs_2$. Все физ. и хим. свойства, приписываемые ранее «молекулярным соединениям», объясняются, исходя из состава смесей. И. Слоним

31974. **Образование комплексных соединений хлорида кальция с мочевиной в водных растворах. Баранский, Барановский, Сарновский** (Występowanie związków kompleksowych chlorku wapnia z mocznikiem w roztworach wodnych. Barański A., Baranowski B., Sarnowski M.), Przem. chem., 1957, 13, № 9, 505—506 (польск.; рез. русск., англ.)

Вискозиметрическими исследованиями установлено наличие в системе $H_2O — CaCl_2 — CO(NH_2)_2$ комплексных соединений. При более высоких т-рах наблюдается меньшая способность к образованию комплексов: $CO(NH_2)_2 \cdot 2CaCl_2$, $CO(NH_2)_2 \cdot CaCl_2$, $3CO(NH_2)_2 \cdot 2CaCl_2$, $2CO(NH_2)_2 \cdot CaCl_2$, $5CO(NH_2)_2 \cdot 2CaCl_2$, $3CO(NH_2)_2 \cdot CaCl_2$, $4CO(NH_2)_2 \cdot CaCl_2$. Резюме авторов

31975. **Исследование гидроксогалогенокислот $H[MX_3OH]$ элементов третьей группы периодической системы. Милиотис** (Recherches sur les acides hydroxyhalogénés. $H(MX_3OH)$ du troisième groupe du système périodique. Moliotis Jean), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 16, 1314—1317 (франц.)

$H[AlCl_3OH] \cdot 2(C_2H_5)_2O$ (I) получается смешением при 0° теоретич. кол-ва $AlCl_3$, эфира и воды. I — коричневатая вязкая жидкость, застывающая в смеси с солью, растворимая в $C_6H_5NO_2$ и в $CHCl_3$, нерастворимая в эфире, $C_6H_6$, толуоле и ксилоле. I является столь же энергичным этерифицирующим и полимеризующим агентом, как и $HAlCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ (II). I образуется и при действии 1 моля $H_2O$ на 1 моль II или на 1 моль эфирата $AlCl_3$. И. Рысс

31976. **Синтез боровольфрамованадиевой кислоты. Полотенбнова Н. А.**, Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1957, 27, 83—86

Боровольфрамованадиевая к-та (I) в виде оранжево-красных кристаллов куб. формы (иногда образуются игольчатые кристаллы) синтезирована из $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $NaVO_3$ и $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ при отношении B : W : V = 1 : 10 : 4. Вольфрамат растворяли в дистилл. воде, нагревали р-р до кипения и прибавляли по каплям $H_2SO_4$ (1 : 1). Буру и ванадат растворяли в воде при нагревании. Полученные горячие р-ры сливали, постепенно прибавляли $H_2SO_4$ (1 : 1), кипятили 1,5 часа, прибавляя воду. Затем добавляли небольшими порциями еще $H_2SO_4$ (1 : 1) при энергичном поме-

шивании, осторожно и без избытка, чтобы не произошло частичного разрушения комплекса. К охлажд. р-ру, содержащему комплекс, прибавляли эфир. Эфират имел красно-оранжевый цвет, водн. р-р по мере извлечения комплекса становился зеленым. Образовавшийся эфират сливали в кристаллизатор, разрушали водой и оставляли кристаллизоваться на воздухе. Выпавшие красно-оранжевые кристаллы отсасывали и высушивали на воздухе. Выход I 70—80%. I имеет состав $^1/_2\ B_2O_3 \cdot 10WO_3 \cdot V_2O_5$. I устойчива к щелочам на холоду. При нагревании со щелочью и прибавлении HCl в осадок выпадает $WO_3$. I дает осадки с $Cs^+$, $Rb^+$, $Hg_2^{2+}$ и $Tl^+$. Соль Tl имеет состав $5Tl_2O \cdot B_2O_3 \cdot 20WO_3 \cdot 4V_2O_5$. I не разрушается при кипячении со смесью серной и фосфорной к-т; $Sn^{2+}$, $Ti^{3+}$, $Sb^{3+}$ восстанавливают I с образованием в-ва фиолетового цвета. I осаждается пирамидоном, *о*-оксихинолином и уротропином. Б. Видершайн

31977. **Комплексы лантанидов с β-дикетонами. II.** Датт, Бандьопадхьяй (β-diketone complexes of lanthanons. II. Dutt N. K., Bandyopadhyay P.), Sci. and Culture, 1957, 23, № 2, 105—106 (англ.)

Определены ступенчатые и полные константы нестойкости ацетилацетатных комплексов Pr и Nd. Значения соответствующих констант для комплексов Pr ($pk_1 = 6{,}91$; $pk_2 = 5{,}63$; $pk_3 = 4{,}51$; $pK = 17{,}05$) и Nd ($pk_1 = 6{,}91$; $pk_2 = 5{,}65$; $pk_3 = 4{,}54$; $pK = 17{,}10$) близки между собой и являются промежуточными между $pK = 14{,}50$ для комплексов La и $pK = 18{,}50$ для комплексов Y. Часть I см. РЖХим, 1958, 7380. Л. Драбкина

31978. **Некоторые свойства кремнемолибденовой кислоты.** Тарутани, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 5, 743—746 (японск.)

31979. **Хромато-фосфорные кислоты.** Жако (Acizii cromato-fosforici. Zsako I.), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1956, 7, № 1—4, 53—59 (рум.; рез. русск., франц.)

Кондуктометрическое исследование системы $H_3PO_4 - H_2CrO_4 - H_2O$ показало существование трех родов сложных ионов, в которых отношение Cr : P равно 1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1. Установлено, что устойчивость гетерополикислот ортофосфорной к-ты растет в порядке Cr — Mo — W. Из резюме автора

31980. **Получение гексамминхроми- и *трис*-этилендиаминхроми-гидросульфидов.** Такамото, Нихон кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 4, 653—655 (японск.)

31981. **Исследование комплексных соединений с ароматическими аминами. VII. Комплексные соединения никеля ряда хроматов и бихроматов. VIII. Комплексные соединения меди ряда хроматов и бихроматов.** Генчев, Пожарлиев (Studies on complex compounds with aromatic amines. VII. Complex nickel compounds of the chromate and bichromate order. VIII. Complex copper compounds of the chromate and bichromate order. Genchev Mladen, Pojarlieff Lyan), Докл. Болг. АН, 1956, 9, № 4, 29—32; 33—36 (англ., рез. русск.)

*VII.* Р-циями водн. р-ра $Ni(NO_3)_2$ со спирт. р-рами ароматич. аминов в присутствии 1%-ного р-ра $K_2Cr_2O_7$ или $K_2CrO_4$ получены твердые коричневые комплексные соединения. В соединениях ряда бихроматов $[Ni(ArNH_2)_4]Cr_2O_7$ координационное число Ni равно 4, в ряду хроматов $[Ni(ArNH_2)_2]CrO_2$ никель координационно 2-валентен. Синтезированы комплексы: с анилином $[Ni(C_6H_5NH_2)_2]CrO_4$ (I), с *n*-толуидином $[Ni(n\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)_4]Cr_2O_7$, $[Ni(n\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)_2]CrO_4$ и с *n*-анизидином $[Ni(n\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2)_4]Cr_2O_7$, $[Ni(n\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2)_2]CrO_4$. Электропроводность $[Ni(C_6H_5NH_2)_4]Cr_2O_7$ в 0,0001 *M* р-ре равна 142 *ом*$^{-1}$, электропроводность I в 0,001 *M* р-ре 106 *ом*$^{-1}$, что указывает на диссоциацию на два 2-зарядных иона.

*VIII.* При взаимодействии спирт. или спиртово-ацетоновых р-ров анилина, *n*- и *м*-толуидинов, *n*-анизидина и бензидина с водн. р-ром $CuSO_4$ и в присутствии $K_2Cr_2O_7$ с $K_2CrO_4$ получаются комплексные соединения лишь ряда хроматов с координационно 2-валентной Cu. Синтезированы: $[Cu(C_6H_5NH_2)_2]CrO_4$ — игловидные оливково-коричневые кристаллы; экв. электропроводность 0,0002 *M* р-ра 69 *ом*$^{-1}$, $[Cu(n\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)_2]CrO_4$ — светло-коричневые игловидные кристаллы; $[Cu(м\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)_2]CrO_4$ — оливково-зеленые, собранные в друзы кристаллы; $[Cu(n\text{-}CH_3OC_6H_4NH_2)_2]CrO_4$ — оливково-зеленые кристаллы; $[Cu(H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2)_2]CrO_4$ — красные друзы. С β-нафтиламином в зависимости от условий образуется красный комплекс бихроматного ряда $[Cu(C_{10}H_7NH_2)_4]Cr_2O_7$ или оливково-зеленый хроматный $[Cu(C_{10}H_7NH_2)_2(H_2O)_2]CrO_4$. Часть VI см. РЖХим, 1958, 10305. И. Слоним

31982. **Физико-химическое исследование образования молибдато-фосфатов в водных растворах.** Рипан, Жако (Studiul fizico-chimic al formarii molibdato-fosfaţilor în soluţii apoase. Ripan R., Zsako I.), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1956, 7, № 1—4, 23—43 (рум.; рез. русск., франц.)

Кондуктометрическим, фотоколориметрич. и потенциометрич. исследованием систем $NaH_2PO_4 - (NH_4)_6Mo_7O_{24} - H_2O$; $H_3PO_4 - (NH_4)_6Mo_7O_{24} - H_2O$ и $H_3PO_4 - H_2MoO_4 - H_2O$ установлено присутствие в них ряда комплексных молибдато-фосфатных ионов. Из резюме авторов

31983. **Исправление к статье: Хибер. «Поведение хлоропентакарбонила рения при реакциях».** (Berichtigung. Hieber W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 290, № 5-6, 302 (нем.)

Исправляется ошибка, допущенная в работе автора (РЖХим, 1957, 47673). Автор отмечает, что при взаимодействии карбонила Co с диметиламином образуется не ацетамид, а диметилформамид, в соответствии с предложенной ранее схемой (РЖХим, 1955, 7351). И. Рысс

31984. **Спектрофотометрическое исследование комплексов трехвалентного железа с мореллином.** Тандон, Пател (Spectrophotometric investigations on the iron (III)-morellin complex. Tandon S. G., Patel C. C.), J. Indian Inst. Sci., 1957, AB39, № 2, A129—A137 (англ.)

Спектрофотометрически исследованы р-ры $FeCl_3$ и комплекса Fe(3+) с мореллином (R) (Rao B. S., J. Chem. Soc., 1937, 853) в абс. спирте. Установлен перерывный сдвиг максимума поглощения μ(макс.) р-ра $FeCl_3$ от 410 до 490 *мμ* при изменении конц-ии от $2{,}24 \cdot 10^{-4}$ до $2{,}30 \cdot 10^{-1}$ *M*. Образующийся комплекс с R имеет состав $Fe_2R_3$ с μ(макс.) 550 *мμ*. Комплекс диссоциирует в абс. спирте; константа равновесия, определенная спектрофотометрически, равна $4{,}95 \cdot 10^{-17}$ при 25°. Свободная энергия образования комплекса составляет — 22,15 *ккал/моль*. Резюме авторов

31985. **Спектрофотометрическое исследование комплекса трехвалентного железа с тиосульфатом. Часть III.** Махапатра, Нанда, Патнаик (Spectrophotometric study of the ferric thiosulphate complex. Part III. Mahapatra G., Nanda C., Patnaik D.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 6, 457—460 (англ.)

Измерена оптич. плотность при 500 *мμ* р-ров неустойчивого комплекса $[FeS_2O_3^+]$, образующегося при взаимодействии водн. р-ра $Na_2S_2O_3$ с р-ром $Fe(ClO_4)_3$ в $HClO_4$. Измерения производились через 5—100 сек. после сливания р-ров при конц-ии $H^+$ 0,05 н. и ионной силе 0,12; полученные значения оптич. плотности

экстраполировались к нулевому времени. Рассчитаны величины коэф. экстинкции комплекса $\varepsilon = 500$ и константы нестойкости $K = [Fe^{3+}][S_2O_3^{2-}]/[FeS_2O_3^{+}] = 1{,}057 \cdot 10^{-12}$ при 25°. Авторы считают полученные значения достаточно достоверными, так как в р-ре не было посторонних электролитов и конц-ия свободных сульфат-ионов могла быть определена с большой точностью. Часть II см. РЖХим, 1957, 44294.

И. Слоним

31986. **Исследование внутрикомплексных соединений железа с цистеином. I. Образование внутрикомплексных соединений солей двухвалентного железа с цистеином. II. О каталитическом восстановлении внутрикомплексных соединений двухвалентного железа с *бис*-цистеином. Сакакибара** (Sakakibara Eiichi), Сэйкагаку, J. Japan. Biochem. Soc., 1956, 28, № 4, 246—248; 249—252 (японск.)

31987. **К химии ферратов. II. Получение феррата калия. Тоушек, Тоушкова** (K chémii železanov. II. Príprava železanu draselného. Toušek J., Toušková A.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 2, 113—118 (словацк.; рез. русск., нем.)

Предложен способ получения $K_2FeO_4$ окислением $FeCl_3$ действием KOCl в насыщ. р-ре KOH. Максим. выход $K_2FeO_4$ достигается при 30°, тройном избытке KOCl и длительности р-ции 15 мин.

Из резюме авторов

31988. **О составе и устойчивости комплексов железа с лимонной, винной и триоксиглутаровой кислотами в щелочной среде. Пятницкий И. В.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 593—598

Изучена относительная устойчивость триоксиглутаровокислых (I), виннокислых (II) и лимоннокислых (III) комплексов Fe(3+) и определен состав комплексов Fe(3+) с винной и лимонной (IV) к-тами в щел. среде. Установлено, что Fe(3+) образует наиболее устойчивый комплекс с триоксиглутаровой к-той, а наименее устойчивый — с IV. Состав III соответствует отношению $Fe : H_m A = 1 : 3$, а II — отношению 1 : 2. Бо́льшая устойчивость II и I по сравнению с III объясняется наличием 5-членных циклов, образованных за счет вытеснения водородных атомов оксигрупп катионом металла в 1-м случае и отсутствием таких циклов — во 2-м.

Из резюме автора

31989. **Исследование реакций обмена кобальта во внутрикомплексных соединениях кобальта с *о*-оксиальдимином с применением радиоактивного кобальта. Эндо, Масима** (Endō Juitsu, Mashima Michio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 7, 1005—1008 (японск.)

31990. **О соединении трехвалентного кобальта с гидразином. Гогоришвили П. В., Цицишвили Л. Д., Каркарашвили М. В.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 1040—1045

Описан метод получения соединения Co(3+) с $N_2H_4$, состав и свойства которого отвечают ф-ле $[Co(NH_3)_4(N_2H_4)NO_2]CO_3 \cdot 1^1/_2H_2O$ (I). Исходным соединением для получения I служил *транс*-изомер $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$ (II). Игольчатые желтые кристаллы I выпадали из свежеприготовленного р-ра II и $N_2H_4$ после насыщения его $CO_2$. Кристаллы I слабо парамагнитны ($\mu = 0{,}081\ \mu_B$), что, по мнению авторов, подтверждает 3-валентность Co в этом соединении. Электропроводность водн. р-ров I равна 110—134 *ом*$^{-1}$, что указывает на диссоциацию I на 2 иона. При действии на I HCl и $H_2SO_4$ гидразин легко замещается на $Cl^-$ и $SO_4^{2-}$, причем I переходит соответственно в $[Co(NH_3)_4NO_2Cl]Cl$ и $[Co(NH_3)_4NO_2 \cdot SO_4]$. При нагревании или длительном стоянии водн. р-ра I $N_2H_4$ вытесняется из внутренней сферы водой. При добавлении $C_2H_5OH$ к водн. р-ру I получен мелкокристаллич. желтый осадок, состав и свойства которого отвечают ф-ле $[Co(NH_3)_4NO_2 \cdot OH]HCO_3$. На основании полученных результатов авторы делают вывод, что I является *транс*-изомером, а легкое замещение $N_2H_4$ на координате $NO_2$— Co — $N_2H_4$ хлором, $SO_4^{2-}$ и $H_2O$ объясняют слабым *транс*-влиянием $N_2H_4$ по сравнению с этими аддендами. Получено также малоустойчивое соединение состава $[Co(NH_3)_4 \cdot N_2H_4 \cdot NO_3]SO_4$.

В. Шмидт

31991. **О возможном существовании тетраэдрических комплексов двухвалентного никеля. Асмуссен, Бострун** (On the possible existence of tetrahedral nickel (II) complexes. Asmussen R. W., Bostrup Ole), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 7, 1097—1102 (англ.)

Эффективные магнитные моменты (μ(эф.) $NiEn_2(SCN)_2 \cdot H_2O$ (I), $NiEn_3SO_4$ (II), $Ni(NH_3)_6Br_2$ (III), $Ni(tren)(SCN)_2$ (IV), $Ni(tren)SO_4$ (V), $Ni(tren)SO_4 \cdot 7H_2O$ (VI), $Ni(NH_3)_4(SCN)_2$ (VII), $Ni(DH_2)_2Cl_2$ (VIII) и $Ni(Py)_4(SCN)_2$ (IX), где tren — β,β′,β″-триаминотриэтиламин, $DH_2$ — диметилглиоксим, соответственно равны 3,06, 3,16, 3,16, 3,19, 3,22, 3,23, 3,23, 3,23 и 3,32 $\mu_B$. Так как орбитальная составляющая μ(эф.) должна быть для октаэдрич. комплексов Ni меньше, чем для тетраэдрич., и так как измеренные авторами спектры отражения **I — VI**, **VIII** и **IX** и $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (X), $NiPy_4Cl_2$, $Ni_2(tren)_3Br_4$ и $Ni(ptn)_2SO_4$ (ptn — 1,2,3-триаминопропан) обладают значительным сходством, авторы заключают, что многие считавшиеся тетраэдрич. комплексы Ni на самом деле являются октаэдрич. В частности, **IV** приписана структура *цис*-октаэдра, **VI** — структура октаэдрич. *цис*-диаквокомплекса. Сравнение оптич. и магнитных свойств $Ni(P(C_2H_5)_3)_2X_2$, где X — $NO_3$ (**XI**) или Cl (**XII**), не дает однозначного ответа о пространственном строении **XI**, мономерного в р-ре и в кристалле, но парамагнитного в отличие от диамагнитного **XII**. И. Рысс

31992. **Спектральное изучение микроскопических кристаллов. XIII. Строение красной соли Вольфрама $Pt(NH_2 \cdot C_2H_5)_4Cl_3 \cdot 2H_2O$ и родственного ей соединения. Ямада, Цутида** (Spectrochemical study of microscopic crystals. XIII. The structure of Wolffram's red salt, $Pt(NH_2 \cdot C_2H_5)_4Cl_3 \cdot 2H_2O$ and a related compound. Yamada Shoichiro, Tsuchida Ryutaro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 8, 894—898 (англ.)

С применением микроскопич. метода исследованы в поляризованном свете спектры поглощения (в области 2400—7500 А) игольчатых кристаллов $PtR_4X_3 \cdot 2H_2O$, где R—$C_2H_5NH_2$, X—Cl (I), Br (II). Для сравнения снимались также спектры поглощения водн. р-ров солей $[PtR_4]X_2$ и $[PtR_4X_2]X_2$. Для I и II обнаружен дихроизм: когда электрич. вектор E параллелен оси иголки *c*, кристаллы I темно-красные, а II — темно-зеленые; при E, нормальном *c*, I почти бесцветны, II — бледно-желтые. На основании изученных спектров авторы считают, что строение I и II должно быть выражено ф-лой $[PtR_4][PtR_4X_2]X_4 \cdot 4H_2O$, причем кристаллы содержат бесконечные цепи —X—Pt(4+)——X—Pt(2+)—X—Pt(4+)—X—, параллельные оси *c*. Отмечено разложение кристаллов $[PtR_4Cl_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ под действием УФ-света с образованием I; предполагается р-ция $[PtR_4Cl_2]^{2+} \xrightarrow{h\nu} [PtR_4]^{2+} + Cl_2$. Часть XII см. РЖХим, 1957, 25777.

П. Зоркий

31993. **III. β-Пиколинпиридиновые комплексные соединения двухвалентной платины. Иванова М. И.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1775—1784

Смешанные тетрамины общей ф-лы $[PtA_nB_{4-n}]Cl_2 \cdot 3H_2O$ (A — β-пиколин, B — пиридин) получены следующим образом: *транс*-$[PtA_2B_2]Cl_2$ (I) из *транс*-$[PtA_2Cl_2]$ (II) действием B или из *транс*-$[PtB_2Cl_2]$ (III) действием A; *цис*-$[PtA_2B_2]Cl_2$ (IV) из *цис*-$[PtA_2Cl_2]$ дей-

ствием B или из *цис*-$[PtB_2Cl_2]$ действием A; $[PtA_3B]Cl_2$ (V) из *транс*-$[PtABCl_2]$ (**VI**) действием A; $[PtAB_3]Cl_2$ (VII) из **VI** действием B. При нагревании с конц. HCl, в соответствии с правилом Иергенсена, из **I** образуется смесь **II** и **III**, а из **IV** получается **VI**. Действие тиомочевины (Thio) на **VI** подтвердило его *транс*-конфигурацию; при этом образуется $[PtAB(Thio)_2]Cl_2$ (VIII). Соединения **I**, **IV**, **V**, **VII** и **VIII** белого цвета, VI — желто-зеленоватое; их мол. электропроводность отвечает 3-ионным электролитам. Катионы соединений I, IV, V и VII выделены также в виде нерастворимых в воде розовых хлорплатинатов. Часть II см. РЖХим, 1958, 10831. Л. Волштейн

31994. **Изомерные соединения двухвалентной платины с ε-аминокапроновой кислотой. Волштейн Л. М., Могилевкина М. Ф.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 6, 1275—1280

Описано получение и разделение *цис-транс*-изомеров соединения $[Pt(\varepsilon H)_2Cl_2]$, где εH — ε-аминокапроновая к-та (РЖХим, 1958, 14003). В результате нагревания на водяной бане $K_2PtCl_4$ (**I**) с εH и KOH (мол. отношение 1 : 4 : 4) получается бледно-желтый прозрачный р-р, содержащий комплексные анионы *цис*-$[Pt\varepsilon_2Cl_2]^{2-}$ (**II**) и $[Pt\varepsilon_4]^{2-}$ (**III**). К полученному р-ру добавляли разб. HCl на холоду или конц. HCl при нагревании. В 1-м случае **II** и **III** превращались соответственно в *цис*-$[Pt(\varepsilon H)_2Cl_2]$ (**IV**) и $[Pt(\varepsilon H)_4]Cl_2$ (**V**), выпадавшие в осадок. Во 2-м случае первоначально происходило то же самое, но при нагревании **V** подвергался иергенсеновскому расщеплению с образованием *транс*-$[Pt(\varepsilon H)_2Cl_2]$ (**VI**), выпадавшего в осадок вместе с **IV**. Из смеси **IV** и **V** получали чистый **IV**, извлекая лучше растворимый **V** горячей водой. На смесь **IV** и **VI** действовали конц. $NH_3$; при этом **VI** превращался в очень плохо растворимый *транс*-$[Pt\varepsilon_2(NH_3)_2]$ (**VII**), а **IV** — в хорошо растворимый *цис*-$[Pt\varepsilon_2(NH_3)_2]$. Осадок **VII** отфильтровывали и подвергали иергенсеновскому расщеплению (кипячение с конц. HCl), приводящему к смеси *транс*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ (VIII) с **VI**. Смесь **VIII** и **VI** оттитровывали щелочью; при этом **VI** превращался в растворимую соль $K_2[Pt\varepsilon_2Cl_2]$ (**IX**), а **VIII** оставался в осадке и отфильтровывался. К фильтрату добавляли HCl; при этом из IX образовывался вполне чистый **VI**. Конфигурацию каждого из изомеров доказывали несколькими хим. методами. Показано, что относительные кол-ва **IV** и VI, содержащиеся в смеси, полученной во 2-м случае, зависят от величины мол. отношения εH : **I**(*n*). При *n* = 2,5; 4 и 8 в смеси содержится соответственно <15; ~50 и ~ 72% **VI**. Это подтверждает, что **VI** образуется из III, а **IV** — из **II**, так как при взаимодействии I с εH возрастание *n* должно увеличивать выход **III** и уменьшать выход **II**. Л. Волштейн

31995. **Новые представители ряда тетрахлородисульфитоиридитов. Лебединский В. В., Новоженюк З. М.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2490—2491

При действии избытка нейтр. свежеприготовленного сульфита натрия на кристаллич. хлороиридат аммония образуется темно-красный р-р, из которого выпадают красные четырехугольные таблички смешанного аммонийнатриевого тетрахлородисульфатоиридита $Na_3(NH_4)_2[Ir(SO_3)_2Cl_4] \cdot 4H_2O$ (I). Выход I 50%. При р-ции сначала происходит восстановление Ir (4+) до Ir (3+), а затем образование смешанной соли. Перекристаллизация I не удается, так как при нагревании р-ра происходит гидратация и изменение окраски до светло-желтой. Мол. электропроводность μ I при 25° равна 541,5; 584 и 610 *ом*$^{-1}$ *см*$^2$ при разбавлении *V* 1000, 2000 и 4000 *л/моль*, что отвечает 6-ионному электролиту. Показатели преломления I: $n_g$ = 1,650, $n_m$ = 1,627, $n_p$ = 1,600. Аналогично I из р-ра сульфита аммония и хлороиридата аммония получены с выходом 60—75% оранжевые шестиугольные таблички аммонийного тетрахлородисульфитоиридита $(NH_4)_5[Ir(SO_3)_2Cl_4]$ (**II**). Для **II** при 25° и *V* 1000, 2000 и 4000 *л/моль* μ соответственно 482,9; 513,4 и 514,3 *ом*$^{-1}$ *см*$^2$. Показатели преломления **II**: $n_g$ = 1,754, $n_m$ = 1,730, $n_p$ = 1,682. И. Слоним

31996. **Способность 1,3-диоксиацетона и родственных соединений к комплексообразованию. Бернауэр, Фаллаб** (Über das Komplexbildungsvermögen von 1,3-Dihydroxy-aceton und ähnlichen Verbindungen. Bernauer Klaus, Fallab S.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1690—1694 (нем.; рез. англ.)

Способность ряда соединений образовывать комплексы с Fe(3+) сравнена путем колориметрич. титрования при pH 2 (в смесях $HClO_4$ и $NaClO_4$) с использованием роданида Fe в качестве индикатора. Способность связывать Fe(3+) падает в ряду лимонная к-та > винная к-та ≫ пирувиновая к-та (I) > гепарин > молочная к-та (II) > галактуроновая к-та > > хондроитинсерная к-та ≫ мальтоза ≫ диоксиацетон (III) ~ лактоза. *d*-Ксилоза, *d*-рибоза, *d*-манноза, *d*-сорбоза, *d*-галактоза, *d*-арабиноза, *d*-фруктоза и *d*-раффиноза не образуют комплексов с Fe(3+). По мнению авторов, I, II и III образуют с Fe(3+) внутрикомплексные соединения. И. Рысс

31997. **Комплексные соли аминокислот и этилендиаминтетраацетаты. Цутида, Ниимура**, Кагаку Chemistry (Japan), 1957, 12, № 9, 634—638 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 30 назв. В. Ш.

31998. **Новый класс комплексных соединений. Комплексные пиридазинроданиды и пиридазингалогениды металлов. Спаку, Спаку, Рэдулеску** (O nouă clasă de combinaţiuni complexe. Piridazintiocianaţi şi piridazinhalogenuri metalice. Spacu G., Spacu P., Rădulescu El.), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 13, 65—74 (рум.; рез. русск., франц.)

Добавлением пиридазина (Pdz) и $NH_4SCN$ к водн. р-рам солей Cu(2+), Cu(1+), Co, Ni, Cd, Fe и Zn или к водн. р-рам галогенидов Cd, Hg, Cu и Mn получены $MPdz_2(SCN)_2$, где M — Cu(2+), Co, Ni, Cd, Fe, Zn, и CuPdz(SCN), а также $MPdzCl_2$, где M — Cd, Hg, Cu, Mn; $CdPdBr_2$ и $CdPdzJ_2 \rightleftarrows [CdJ_4][CdJdz_2]$.

Из резюме авторов

31999. **Комплексы металлов с шиффовыми основаниями *о*-аминофенола и дикарбонильных соединений. Байер** (Metallkomplexe Schiffscher Basen aus *o*-Amino-phenol und Dicarbonylverbindungen. Bayer Ernst), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2325—2338 (нем.)

Глиоксаль-*бис*-[2-оксианил] ($H_2G$), т. пл. 204°, синтезирован конденсацией *о*-аминофенола (I) и глиоксаля в водн. р-рах при 80°. При нагревании р-ров $H_2G$ и ацетатов металлов в $CH_3OH$ образуются интенсивно окрашенные внутрикомплексные соединения $MG \cdot 2H_2O$, где M — Cu (II), Ni (III), Co (IV), Zn (V), Mn (VI) и Cd; комплексы II — VI растворимы в пиридине (Py) и малорастворимы в других органич. р-рителях и в воде. Так как вода очень прочно связана в комплексах (III обезвоживается над $P_2O_5$ при 120° и 2 *мм* рт. ст. в течение 12 час., а IV — в течение 24 час.), то авторы считают, что $H_2O$ входит во внутреннюю сферу. Из нагретых р-ров $H_2G$ и уранилацетата в $CH_3OH$ при охлаждении выделяется $UO_2G$, легко растворимый в Py, растворимый в воде, спиртах, и $CHCl_3$, умеренно растворимый в эфире, устойчивый при pH 2—11. Магнитные моменты III и IV соответственно равны 2,97 и 4,55 *μB* («нормальные» комплексы, с участием орбитальных моментов). Комплексы $H_2G$ с V и Fe крайне неустойчивы; щел.-зем.

металлы не образуют комплексов с $H_2G$. Устойчивость комплексов $H_2G$ с разными M падает в ряду $Cu > UO_2 > Ni > Co > Mn > Zn > Cd$; каждый предыдущий M способен в р-рах в Py полностью замещать в комплексах последующие. В том же порядке падает устойчивость комплексов к действию к-т. Измерены спектры поглощения комплексов и обсуждёна их пространственная структура. По мнению автора, связи M—N ковалентные, а связи M—O электростатические (ковалентность связей M—O исключается пространственными условиями). Комплексы с $H_2G$ менее устойчивы, чем образуемые дисалицилальалкилендиаминами. Диацетил-*бис*-[2-оксианил], т. пл. 277°, получен конденсацией I и диацетила в р-рах в $CH_3OH$; он не образует комплексов с металлами вследствие вызываемых наличием групп $CH_3$ стерич. препятствий. И. Рысс

32000. **О сравнительной устойчивости лимоннокислых и триоксиглутаровокислых комплексов марганца, кобальта, никеля и меди в щелочных растворах. Пятницкий, Малоштан** (Про порівняльну стійкість лимоннокислих і триоксиглутаровокислих комплексів марганцю, кобальту, нікелю та міді в лужних розчинах. Пʼятницький І. В., Малоштан О. Р.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, **16**, № 15, 125—128 (укр.; рез. русск.)

Ранее предложенным методом (РЖХим, 1957, 40877) изучена сравнительная устойчивость лимоннокислых и триоксиглутаровокислых комплексов Mn, Co, Ni и Cu в щел. среде. Показано, что наименее устойчивые комплексы образует Mn, а наиболее устойчивые — Cu. Увеличение устойчивости комплексов в ряду от Mn к Cu происходит параллельно с уменьшением растворимости гидроокисей этих металлов. Резюме авторов

32001. **О явлениях обмена тиомочевины в комплексных соединениях двухвалентной платины. Гринберг А. А., Борзакова С. С.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2368—2370

С помощью тиомочевины (Thio), содержащей $S^{35}$ или радиоактивный C, доказано наличие обмена между $[PtThio_4]^{2+}$ и Thio в водн. р-рах. Наличие обмена приписано высокому *транс*-влиянию Thio. И. Рысс

32002. **О применении метода растворимости для определения состава комплексов в растворах. Пятницкий** (Про застосування методу розчинності для визначення складу комплексів у розчинах. Пʼятницький І. В.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 117—124 (укр.; рез. русск.)

Рассмотрены границы применимости метода титрования для определения состава комплексов в р-рах; показано, что метод может применяться только при определенном соотношении между константой нестойкости комплекса и произведением растворимости индикаторного осадка, в соответствии с уравнением $K/L = ([X^{-b}]^{p-1} [0{,}05]^p / [A^-]^n 0{,}95)$ $p$, где $K$ — константа нестойкости комплекса, $L$ — произведение растворимости индикаторного осадка, $[X^{-b}]$ — исходная конц-ия адденда в р-ре, $[A^-]$ — конц-ия аниона, образующего с катионом металла индикаторный осадок, $p$ — кол-во координированных аддендов, $n$ — валентность катиона. Показано, что при отсутствии данных об устойчивости комплексов метод может дать правильные результаты только в том случае, если найденное из опыта мол. отношение адденд : катион близко к единице. Установлен состав простейших тартратных и цитратных комплексов Fe, Cu, Ni и Bi в аммиачных и щел. р-рах; во всех случаях мол. соотношение металл : оксикислота в комплексах равно 1 : 1. Резюме автора

32003. **Окислительное действие растворов хлоритов щелочных металлов на гидроокиси и окислы Cr(3+); сравнение с действием растворов хлоратов. Рес-Гаррини** (Azione ossidante delle soluzioni di clorito alcalino su idrossidi ed ossidi di Cr(III) e studio comparativo con soluzioni di clorato. Res Garrini Erminia), Ann. chimica, 1957, **47**, № 10, 1095—1099 (итал.)

Трехвалентный хром в виде $Cr(OH)_3$, $CrO(OH)$, $2Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ и $Cr_2O_3$ окисляется до $CrO_4^{2-}$ р-ром хлорита щел. металла при 70—80°. Повышение степени гидратации $Cr_2O_3$ уменьшает время, необходимое для полного окисления. Выделен промежуточный продукт окисления — коричневый порошок с эмпирич. ф-лой $Cr_{11}O_{18} \cdot xH_2O$. Хлораты щел. металлов частично реагируют с изученными соединениями Cr только в присутствии катализатора — следов перекисных соединений Cr. Б. Каплан

32004. **Исследования гидролиза раствора алюмината натрия, проведенные Сато**, Кагаку то коге, Chem. and Chem. Ind., 1956, **9**, № 5, 197—199 (японск.)

32005. **Продукты разложения хлорита натрия в кислых растворах. Накамори, Такасаки, Хирая**, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 6, 604—606 (японск.)

32006. **О разложении фосфата кальция в воде. Кауко, Эйюби** (Zur Kenntnis der Zersetzung des Calciumtriphosphates im Wasser. Kauko Yrjö, Eyubi Selmin), Österr. Chem.-Ztg, 1957, 58, № 21—22, 259—262 (нем.)

Потенциометрическим и кондуктометрич. методами изучены процессы, происходящие при длительном (до 6 месяцев) стоянии водн. р-ров $Ca_3(PO_4)_2$ при 25°. В свежеприготовленном р-ре произведение растворимости $L = (Ca^{2+})^3 (PO_4^{3-})^2 \approx 10^{-26}$ *моль*$^5$*л*$^{-5}$. Со временем происходит постепенное превращение трифосфата в гидроксилапатит и дифосфат по ур-нию $4Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O \rightarrow 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 + 2CaHPO_4$. Устанавливается равновесие между р-ром и двумя твердыми фазами, $CaHPO_4$ и $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$, которые также могут превращаться друг в друга: $10CaHPO_4 + 2H_2O \rightleftarrows 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2 + 4H^+ + 4H_2PO_4^-$. В равновесном р-ре pH 5,8 для дифосфата $L = (Ca^{2+})(HPO_4^{2-}) \approx 10^{-7}$ и для трифосфата $L = (Ca^{2+})^3 (PO_4^{3-})^2 \approx 10^{-31}$. Это же равновесное состояние достигается и при длительном стоянии р-ра, приготовленного из $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. И. Єлоним

32007. **О графитизации аморфных углей. Платцер** (Sur la graphitisation des charbons amorphes. Platzer Nicole), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 24, 2932—2935 (франц.)

Взаимодействием $C_6Cl_6$ со скелетным никелем при т-рах < 500° и давлениях от атмосферного до 6000 *кг/см*$^2$ получены угли. Даже после обеззоливания к-тами полученные угли имели зольность ~ 10% и не давали рентгенограмм. После обработки образцов хлором при 1000° их рентгенограммы содержали линию 002; $d_{002} = 3{,}40$ A. Образцы устойчивы к действию смеси $K_2Cr_2O_7$ с $H_2SO_4$. Л. Разумова

32008. **Реакции кремния с тетрагалогенидами кремния. Кемптер, Альварес-Тостадо** (Reactions of silicon with the silicon tetrahalides. Kempter Charles P., Alvarez-Tostado C.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 5—6, 238—250 (англ.)

При нагревании Si с $SiX_4$ (X — F, Cl, Br) протекает обратимая р-ция $Si + SiX_4 \rightleftharpoons 2SiX_2$, позволяющая получить особо чистый Si. Описаны условия получения монокристаллов Si, имеющих структуру алмаза (*a* 5,4301 A при 26°), ориентированных вдоль оси игол; 2-я форма Si имеет объемноцентр. тетрагон. решетку, *a* 3,99, *c* 7,22 A, ϱ 1,67. Сопротивление полученного порошка Si равно 40—50 *ом·см* при 23°. И. Рысс

32009. **Действие водного раствора двуокиси серы на перманганаты бария и серебра. Лал, Мехра** (Ac-

tion of sulphur dioxide water on permanganates of barium and silver. Lal Kundan, Mehra Chander), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 2, 131—134 (англ.)

Установлено, что при добавлении водн. р-ра $SO_2$ к 1%-ному р-ру $Ba(MnO_4)_2$ или 0,5%-ному р-ру $AgMnO_4$ происходит окисление $SO_3^{2-}$ в $SO_4^{2-}$ и $S_2O_6^{2-}$, причем в процессе р-ции выпадает осадок, состав которого выражается ф-лой $xRO \cdot yMnO \cdot zMnO_2$ (I). С увеличением добавленного объема $H_2SO_3$ кол-во осадка I уменьшается до тех пор, пока он не исчезнет полностью. При длительном пропускании $SO_2$ в р-р $Ba(MnO_4)_2$ осадок содержит только $BaSO_4$.

Н. Красовская

32010. **Электролитическое восстановление соединений Cr(6+) в кислом р-ре $NH_2SO_3H$ и дубильные свойства восстановленного раствора. Утида, Комуро** (Uchida Takashi, Komuro Toshimitsu), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1956, **59**, № 8, 953—956 (японск.)

32011. **Реакции вольфрамового ангидрида с сульфатами щелочноземельных металлов при нагревании. Ламюр, Жели** (Sur la réaction par voie sèche entre l'anhydride tungstique et les sulfates alcalino-terreux. Lamure Jules, Gelis Pierre de), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 17, 1436—1439 (франц.)

Р-ции $MSO_4 + WO_3 = MWO_4 + SO_3$, где M — Ca (I), Sr (II) и Ba (III), изучены с помощью термовесов при скоростях нагревания $v$ 25, 50, 150 и 300 град/час. В случаях I и II р-ции протекают полностью, без плавления массы. В случае III р-ция протекает полностью при $v = 25$, но испытывает резкие торможения выше 980° при $v \geq 100$; при изотермич. проведении р-ции она протекает полностью при 950°, но испытывает торможения при более высоких т-рах. По мнению авторов, причиной торможения является плавление эквимолярной смеси $WO_3$ и $BaSO_4$ при 940 ± 2°, затрудняющее удаление газообразных продуктов р-ции.

И. Рысс

32012. **Исследование взаимодействия хлористого аммония с хлористым йодом. Шевченко** (Дослідження взаємодії хлористого амонію з хлористим йодом. Шевченко Ф. Д.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, **16**, № 15, 79—85 (укр.; рез. русск.)

Изучалось взаимодействие $NH_4Cl$ с JCl с целью изучения состава и свойств образующегося комплексного соединения. Результаты измерения электропроводности системы $NH_4Cl$—JCl и ее р-ров в нитробензоле свидетельствуют об образовании в этих системах комплексного соединения $NH_4Cl$ с JCl, обладающего свойствами довольно сильного электролита. Криоскопич. измерения указывают на образование в нитробензольных р-рах соединения, в котором на 1 молекулу $NH_4Cl$ приходится 4 молекулы JCl.

Из резюме автора

---

32013 К. **Теоретическая и экспериментальная химия (электронная химия). Руководство повышенного типа. Галле** (Chimie minérale théorique et expérimentale (chimie électronique), à l'usage de l'enseignement supérieur. Gallais Fernand. Paris, Masson et Cie, 1957, 810 p., ill., 3 600 fr.) (франц.)

32014 К. **Руководство по неорганическому синтезу. Ключников Н. Г., Перев. с русск.** (Príručka anorganických syntéz. Klučnikov N. G., Překl. z ruš. Bratislava, SVTL, 1957, 289 s., il., 25.10 Kčs) (словацк.)

32015 К. **Физическая химия и химия кремния. Изд. 2-е, перераб. и доп. Клюковский Г. И., Мануйлов Л. А. М.**, Промстройиздат, 1957, 264 стр., ил. 7 руб.

32016 К. **Введение в химию комплексных соединений. Гринберг А. А. Перев. с русск. Изд. 2-е, перераб. и доп.** (Introducere în chimia combinaţiilor complexe. Grinberg A. A. Trad. din limba rusă. După ed. a doua revăzută şi complectată. Bucureşti, Ed. tehn., 1957, 535 p., 23, 50 lei) (рум.)

---

32017 Д. **Исследование паравольфраматов. Пирогова Г. Н.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

---

**См. также:** Элементы и простые в-ва 33097. Строение и св-ва молекул и кристаллов 31487, 31506, 31511, 31519, 31788. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 31745, 31757—31759, 31790. Комплексные соед. 31404, 31405, 31418, 31420, 31437, 31485, 31486, 31520, 32353, 33109

# КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

32018. **Классификация метеоритов. Леонард** (The classification of meteorites. Leonard Frederick C.), Sky and Telescope, 1957, **16**, № 8, 370—373 (англ.)

Предлагается классификация метеоритов по структуре и минер. составу, согласно которой все метеориты разделяются на 3 части: аэролиты (каменные), сидеролиты (железо-каменные) и сидериты (железные). Каждая часть делится на классы: аэролиты — на ахондриты и хондриты, сидеролиты — на сидероаэролиты и литосидериты, и сидериты — на гексаэдриты, октаэдриты и атакситы. Затем производится разделение метеоритов на 30 подклассов. Основные минералы сидеритов — камасит, тэнит и плессит. Минералы аэролитов принадлежат к четырем группам: оливин, 10 пироксенов, 6 плагиоклазовых полевых шпатов и тридимит.

А. Явнель

32019. **Уран, гелий и возраст метеоритов. Рид, Туркевич** (Uranium, helium and the ages of meteorites. Reed Geroge W., Turkevich Anthony), Nature, 1957, **180**, № 4586, 594—596 (англ.)

Содержание U в 4 исследованных хондритах постоянно и составляет $\sim 1{,}1 \cdot 10^{-8}$ *г/г*. Для определения возраста каменных метеоритов делаются следующие допущения: среднее содержание U во всех неисследованных хондритах также равно $1{,}1 \cdot 10^{-8}$ *г/г*, отношение изотопов нерадиогенного гелия ($He^3 : He^4$) составляет 0,25, отношения Th : U и $U^{238} : U^{235}$ в метеоритах и земных породах одинаковы (3,6 и 137,8 соответственно), скорость образования космогенного $He^3$ (*г/год*) в каменных метеоритах составляет $8{,}2 \cdot 10^{-15}$ *см*$^3$. Вычисленный радиогенный возраст 11 каменных метеоритов находится в пределах $0{,}5$—$4{,}5 \cdot 10^9$ лет и в 8 случаях совпадает (с точностью до 15%) с возрастом этих метеоритов, определенным K/Ar-методом. Космич. возраст метеоритов, вычисленный по содержанию $He^3$, значительно ниже и составляет от нескольких млн. до 300 млн. лет. Каменные метеориты разделяются на две группы — с радиогенным возрастом $\sim 1 \cdot 10^9$ и $4 \cdot 10^9$ лет. Предполагается, что метеоритная материя аккумулировалась и разделилась 4,5 млрд. лет тому назад,

а часть ее потеряла 1 млрд. лет тому назад радиогенный He. Это иногда сопровождалось потерей радиогенного Ar, возможно, при распаде родительского тела. Низкий космич. возраст метеоритов может объясняться самоэкранированием внутренних частей метеоритов от космич. лучей, а также меньшей интенсивностью космич. облучения в той области пространства, где находились метеориты. Библ. 30 назв. А. Явнель

32020. **Решающий эксперимент относительно происхождения метеоритов. Сингер** (Crucial experiment concerning the origin of meteorites. Singer S. F.), Phys. Rev., 1957, 105, № 3, 765—766 (англ.)

Относительно малый возраст железных метеоритов, определенный по U — He-методу, объясняется утечкой радиогенного гелия ($He^4$), образованного в местах нахождения U — по границам зерен кристаллов. «Космогенный» He, образованный в итоге ядерных р-ций в метеоритном в-ве под действием космич. лучей и содержащий значительное кол-во $He^3$, находится в плотной кристаллич. решетке и поэтому лучше сохраняется, чем радиогенный He. Это предположение может быть подтверждено, если после нагрева до 500—1000° метеорита, имеющего низкое отношение $He^3 : He^4$ (т. е. значительное содержание радиогенного He), указанное отношение в нем увеличится. А. Явнель

32021. **Вопрос о метеоритной пыли в атмосфере. Шефер** (The question of meteoritic dust in the atmosphere. Schaefer Vincent J.), Artific. Stimulat. Rain. London — New York — Paris, 1957, 18—23, Discuss., 23 (англ.)

Произведены попытки получения метеоритной пыли для изучения ее свойств в качестве ядер кристаллизации льда. Пыль отбиралась с помощью магнита из расплавленного снега. С помощью рентгеноспектрального анализа установлено, что пыль по составу близка к Fe земного происхождения. Трудной проблемой является разделение малых кол-в внеземной пыли, которая может присутствовать в пробах, от земного материала. Попытки использовать собранную магнитом пыль, а также распыленное в-во железного метеорита для образования кристалликов льда при т-ре —25° оказались неудачными. Делается вывод, что металлич. пыль не могла способствовать изменению облаков и увеличению осадков. Приводится дискуссия.

А. Явнель

32022. **Содержание олова в железных метеоритах. Уинчестер, Атен** (The content of tin in iron meteorites. Winchester John W., Aten A. H. W., Jr), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 1-2, 57—60 (англ.)

Определено содержание Sn в восьми железных метеоритах колориметрич. методом с введением поправок путем разбавления радиоактивными изотопами. Конц-ия Sn находится в пределах от $< 0,8$ до 20,2 *г/т*, средневзвешенное значение 6,7 *г/т*. Зависимости между содержанием Sn, с одной стороны, и конц-ией Ga, кол-вом тэнита и структурой метеоритов, с другой, не найдено. Сравнение полученных данных с содержанием Pd в железных метеоритах (4,0 *г/т*) показывает, что космич. распространенность изотопов Sn не является слишком высокой. А. Явнель

32023. **Точное измерение инфракрасных спектров молекул в атмосфере. Плайлер, Тидуэлл** (The precise measurement of the infrared spectra of molecules of the atmosphere. Plyler Earle K., Tidwell Eugene D.), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. uniq., 426—449 (англ.)

Описан метод измерения ИК-спектров с помощью источника света интерферометра и оптич. системы спектрометра, позволяющий снизить ошибку измерения до $1 \cdot 10^{-3}$%, а в некоторых случаях до $2 \cdot 10^{-4}$% и даже меньше. Измерено атмосферное поглощение (толщина слоя 6 *м*) в области 1,8—2; 2,5—3,4 и 4,4—4,6 μ. Идентифицирован ряд полос $CO_2$ и $H_2O$. Приведенные результаты находятся в хорошем согласии с литературными данными. А. Чемоданов

32024. **Эмиссионный спектр земной атмосферы от 4 до 22 μ. Шоу, Берч, Слон, Вильямс** (The emission spectrum of the earth's atmosphere from 4 μ to 22 μ. Shaw J. H., Burch D. E., Sloan R. W., Williams Dudley), Mém. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 18, Fasc. uniq., 42—47 (англ.)

Исследован спектр неба над пиком Сакраменто, Нью-Мексико (области 4—22 μ) и Колумбусом, Огайо (4—15 μ). Идентифицированы полосы $CO_2$ (4,3; 10,4; 12,6; 15 μ), $O_3$ (9,6 μ), $H_2O$ (6,3; 8—13 μ). Эмиссионные спектры неба в зените указывают, что: 1) излучение с длиной волны $> 4$ μ в основном связано с термич. радиацией из атмосферы; 2) излучение зависит от т-ры воздуха и атмосферной влажности; 3) излучение облачного неба приближается к излучению черного тела при т-ре нижних слоев воздуха. При изменении угла наблюдения излучение растет, особенно в области 8—13 и 16—20 μ. Особое внимание уделено исследованию полосы $O_3$. А. Чемоданов

32025. **RaD, RaE и Po в атмосфере. Кинг, Локхарт, Бос, Паттерсон, Фридман, Блиффорд** (RaD, RaE, and Po in the atmosphere. King P., Lockhart L. B., Jr, Baus R. A., Patterson R. L., Jr, Friedman H., Blifford I. H., Jr), Nucleonics, 1956, 14, № 6, 78, 80—82, 84 (англ.)

Исследовано содержание RaD, RaE и Po в атмосфере из различных районов земного шара. Образцы активности собирались из воздуха просасыванием его через фильтровальную бумагу и из дождевой воды. Результаты обоих методов совпадали. Содержание RaD варьировалось в пределах 10 раз в зависимости от местности: в глубине материка оно было максимальным (Вашингтон), вдоль береговой линии и на крупных островах (Филлипины) оно уменьшалось и было минимальным на малых островах (Самоа). Зафиксированы вариации от времени выпадания и характера осадков, но корреляция не установлена. Присутствие в образцах $Po^{210}$ наблюдалось только качественно.

И. Задорожный

32026. **О распространении радиоактивных продуктов расщепления в результате взрывов ядерного оружия. Шподе** (Über die Möglichkeiten einer Verbreitung radioaktiver Spaltprodukte durch Kernwaffenversuche. Spode E.), Technik, 1957, 12, № 10, 696—699 (нем.)

Наблюдения за радиоактивностью воздуха, почвы и дождевой воды показывают быстрое ее повсеместное распространение от места взрыва. В Европе радиоактивные аэрозоли наблюдались через 10—20 дней после взрыва бомбы в Неваде и на Маршальских островах и через 30 дней после взрыва в СССР. В США повышенное содержание $J^{131}$ в щитовидной железе человека и животных наблюдалось через 5 дней, а в Англии и Германии через 2—4 недели после взрыва бомбы. Содержание $Sr^{90}$ довольно равномерно распространено по всему земному шару и достигает 1,9—3,0 *мкюри/км*$^2$. В Нью-Йорке зарегистрировано непрерывное повышение содержания $Sr^{90}$ в молоке от $0,4 \cdot 10^{-6}$ до $5,2 \cdot 10^{-6}$ *μкюри/г* Ca с апреля 1954 г. по сентябрь 1957 г. Общее повышение активности на 1—2 порядка ниже допустимой дозы, однако пока невозможно предвидеть все вредные последствия воздействия на человека даже незначительного повышения активности над естественным уровнем.

И. Задорожный

32027. **Изотопный состав аммиака и нитрат-иона в дожде. Хоринг** (The isotopic composition of the ammonia and the nitrate ion in rain. Hoering

Thomas), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, № 1-2, 97—102 (англ.)

Исследовано 9 образцов дождевой воды, собранных в июне — августе 1956 г. В пробах $NH_3$ и $NO_3^-$ определялось отношение $N^{15}:N^{14}$; в качестве стандарта служил $N_2$ из атмосферы. Величины отклонения от стандарта лежат в пределах: $\delta_{NH_3}$ от —0,1 до +9,0, $\delta_{NO_3^-}$ от —7,2 до +3,4. На основании постоянства кинетич. изотопного эффекта $NH_3$ и $NO_3^-$ ($1{,}004_3 \pm 0{,}001_4$) сделан вывод, что $NO_3^-$ появляется в атмосфере при окислении $NH_3$. Р. Хмельницкий

32028. **Координаты новых станций по исследованию атмосферных осадков и $CO_2$ на 1 ноября 1956 г.—** (Coordinates of new sampling stations for air precipitation and $CO_2$ from 1 Nov. 1956.—), Tellus, 1957, 9, № 3, 427 (англ.)

Таблицы координат для 10 станций. Т. Ионас

32029. **Содержание $CO_2$ в [воздухе] Скандинавии в феврале — апреле 1957 г.—** ($CO_2$ — values in Scandinavia Febr.— April 1957.—), Tellus, 1957, 9, № 3, 427—428 (англ.)

Приведен табличный материал. См. также РЖХим, 1957, 76832. И. Ионас

32030. **Обсуждение эффекта Меландера. Мукхерджи** (Theoretical considerations on the Melander effect. Mukherjee A. K.), Indian J. Meteorol. and Geophys., 1957, 8, № 4, 435—438 (англ.)

Обсуждается возможность попадания в атмосферу из морской воды частиц NaCl, которые, по мнению ряда авторов, служат ядрами конденсации при образовании туч. В основу этой гипотезы положено наблюдение Меландера над образованием пятен соли на поверхности стекла, расположенного над теплым р-ром NaCl (Imprimerie des Heritiers de Simeluis, 1897, Helsingfors). Расчет кол-ва энергии, необходимой для удаления ионов NaCl из р-ра, подобных морской воде, показал, что для выделения в атмосферу 1 *г-ион* $Na^+$ и 1 *г-ион* $Cl^-$ необходимо 163,611 *кал* или $\sim 2{,}8 \cdot 10^3$ *кал* на 1 *г* NaCl. Такой высокий уровень затраты энергии заставляет считать обсуждаемую гипотезу несостоятельной. Т. Попова

32031. **Океаны как источник образования облаков вокруг твердых частиц. Мейсон** (The oceans as source of cloudforming nuclei. Mason B. J.), Geofis. pura e appl., 1957, 36, № 1, 148—155 (англ.)

Проведено опытное исследование солевых частиц, определяемых при бальботации морской воды. Диаметры пузырьков воздуха на поверхности морской воды ~0,5—2 *мм*. При лопаньи пузырьков образуются до 300 частиц, размеры которых при исследовании под электронным микроскопом составляют 0,1—0,5 μ в диаметре. Эти частицы состоят главным образом из HCl, самые маленькие содержат $10^{-5}$ *г* соли. Морские брызги, вероятно, только на 1,5 участвуют в образовании облаков. О. Шишкина

32032. **Новые измерения концентрации ядер оледенения в воздухе над Южной Англией. Мергатройд, Гаррод** (Some recent airborne measurements of freezing nuclei over southern England. Murgatroyd R. J., Garrod M. P.), Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 1957, 83, № 358, 328—533 (англ.)

В течение января 1956 г. производились измерения конц-ии ядер оледенения на высоте 3 *км* над территорией Южной Англии с целью проверки предположения об увеличении осадков в течение 30 дней после выпадения метеорного ливня. Такая зависимость не подтвердилась. И. Задорожный

32033. **Геохимические свойства редких металлов, необходимых для современной техники. Ре, Рёслер** (Geochemische Eigenschaften der für die neuzeitliche Technik wichtigen, weniger häufigen Metalle. Reh H., Rösler H. J.), Technik, 1957, 12, № 11, 741—745 (нем.)

Рассматривается распространенность, некоторые физ.-хим. свойства и источники добычи металлов: Pb, Cs, Be, Ti, Zr, Hf, Th, V, Re, Pt, Pd, Ga, In, Tl, Ge, Se, Te. Р. Хмельницкий

32034. **Спектрограф в геохимии и космохимии. Аренс** (The spectrograph in geochemistry and cosmochemistry. Ahrens L. H.), Soil Sci., 1957, 83, № 1, 33—41 (англ.)

На основании литературных данных рассматриваются результаты исследований, проведенных с помощью спектрографич. анализа. Обсуждаются вопросы геохим. ассоциаций, колебания конц-ий микроэлементов в изверженных породах, возраста древнейших минералов Земли, радиоактивности и тепла Земли, обогащения хитиновых окаменелостей цезием. Библ. 37 назв. Р. Хмельницкий

32035. **Передвижная спектрографическая лаборатория для геохимической разведки. Канни, Майерс, Уорд** (A truck-mounted spectrographic laboratory for use in geochemical exploration. Canney F. C., Myers A. T., Ward F. N.), Econ. Geol., 1957, 52, № 3, 289—306 (англ.)

Описана передвижная лаборатория со спектрографом типа Бэдфорд (рабочая область 2063—4837 Å). Лаборатория снабжена всем необходимым для проведения колич., полуколич. и качеств. анализов, к которым можно приступать через 2 часа после прибытия на место. Со времени изготовления (май 1955 г.) лаборатория прошла свыше 6000 *км*, и это не сказалось на работе приборов. Р. Хмельницкий

32036. **Полярографические методы в геохимических поисках. Пацал** (Polarografické methody v geochemické prospekci. Pácal Zdeněk), Geol. práce. SAV. Zprávy, 1957, № 10, 180—183 (чешск.; рез. русск., нем.)

Рассмотрено применение видоизмененного гидроксиламинового метода Штрумбля при поисковых и разведочных работах на Zn и Pb. Г. Воробьев

32037. **Геохимические основы методов поисков. Перельман А. И., Сауков А. А.** В сб.: Материалы совещания геол. Вост. Сибири и Дальн. Востока по методике геол.-съемочн. и поиск. работ. Чита, 1956, 39—58

Авторы различают следующие методы поисков: металлометрич. (опробование коренных пород, элювия, делювия или аллювия), гидрогеохим. (анализы вод, дренирующих мест-ние), биогеохим. (учет роли живых организмов в концентрировании и миграции элементов) и поисков по газовым ореолам рассеяния. Рассмотрена группа элементов-указателей. В конкретных случаях применимость того или иного метода определяется свойствами самого элемента и внешними условиями (внутренние и внешние факторы миграции). Правильная оценка повышенного содержания элементов в опробуемых объектах по сравнению с «фоновым» указывает на наличие мест-ния. Ю. Трусов

32038. **Геохимические поиски руд. Ландергрен** (Om geokemisk prospektering av malmer. Landergren Sture), IVA, 1957, 28, № 7, 305—317, III (шведск.; рез. англ.)

Обзор теории и техники методов геохим. поисков применительно к рудным образованиям. Рассмотрены особенности поисков Cu, Zn и Pb в условиях гляциальных отложений скандинавских стран. Г. Воробьев

32039. **Возможное геохимическое применение криптона-85. Амиэл, Уинсберг** (A possible geochemical application of krypton-85. Amiel Saadia, Winsberg Lester), J. Nucl. Energy incl. Sov. J. Atom. Energy, 1957, 5, № 1, 50—52 (англ.)

Предлагается новый метод оценки размеров месторождений U с помощью определения $Kr^{85}$ в естественном газе и воде источников, находящихся вблизи этого месторождения. Газы из источника обрабатываются нагретым Ca для удаления всех неинертных компонентов. $Kr^{85}$ после окончания распада Rn вместе с добавленным неактивным Kr выделяется с помощью активированного угля и затем измеряется на Г.— М.-счетчике. Содержание $Kr^{85}$ в воде определяется на основании величины распределения этого элемента в газовой и водн. фазах. С помощью данной методики запасы U-руд месторождения в Израиле оценены в $10^4$—$10^5$ *т*, тогда как по Rn и He они составляют $10^8$ *т*.

Р. Хмельницкий

32040. **Радиоактивность калия и геологическое время. Уэтерилл** (Radioactivity of potassium and geologic time. Wetherill G. W.), Science, 1957, **126**, № 3273, 545—549 (англ.)

С помощью новой методики и аппаратуры определена величина уд. γ-активности природного калия, равная 3,39 ± 0,12 *γ/гсек*. Используя эту величину и величину β-активности, равную 27,6 *β/г сек*, автор определил кол-во сохраненного Ar, которое для 11 обр. слюд лежит в пределах 80—99%, а для 14 обр. полевых шпатов 60—81%. На основании полученных результатов сделан вывод, что истинный возраст минерала может быть определен лишь в том случае, когда разница возрастов по Ar-методу и Sr-методу не превышает 5—10%.

Р. Хмельницкий

32041. **Изотопы серы и парагенезис минералов. Дженсен** (Sulfur isotopes and mineral paragenesis. Jensen M. L.), Econ. Geol., 1957, **52**, № 3, 269—281 (англ.)

С помощью масс-спектрометрич. анализа $SO_2$ изучен 21 минерал (большинство которых находится в тесном парагенезисе) из коллекции Иельского ун-та. Величины изотопных отношений $S^{32}:S^{34}$: 1) рудник Макино, Вашингтон — кубанит 22,10, халькопирит 22,10; 2) рудник Фруд, Онтарио — ленточный халькопирит 22,18, ленточный пирротин 22,18; 3) Бристоль, Коннектикут — борнит 22,27, халькопирит 22,28; 4) Бристоль, Коннектикут — халькозин 22,9 ± 0,1; 5) рудник Икуно, Япония — ранние сфалеритовые выделения 22,25, поздние пиритовые 22,26; 6) рудник Марсден, Иллинойс — галенит 22,09, марказит 22,39; 7) Вигснес, Норвегия — пирит 22,11, сфалерит 22,11; 8) месторождение неизвестно — галенит 22,39, сфалерит 22,21, галенит 22,19; 9) Кенникот, Аляска — дигенит 22,64, ковеллин 21,91, жила, состоящая из смеси дигенита и ковеллина, 22,88; 10) Кенникот, Аляска — жильный ковеллин 21,85, массивный ковеллин 22,37. Автор считает, что изотопные отношения свидетельствуют о различии между процессами обособления и замещения сульфидов. Механизм замещения одного сульфида другим не всегда представляет только процесс диффузии катионов с небольшим $R_t$, но также включает в себя и обмен больших анионов S. Первичные гипогенные рудные р-ры могут быть различными по изотопному составу. На основе изотопного анализа S можно различать гипергенные и гипогенные минералы.

Р. Хмельницкий

32042. **Измерение геологического времени. Кнопф** (Measuring geologic time. Knopf Adolph), Scient. Monthly, 1957, 85, № 5, 225—236 (англ.)

На основании литературных данных рассмотрены методы определения абс. возраста и полученные результаты. Длительность кайнозойской эры оценена ~ 70 млн. лет, мезозойской 130, а палеозойской 300. Последней предшествовало ~ 4000 млн. лет. Библ. 56 назв.

Р. Хмельницкий

32043. **Определение абсолютного возраста двух гранитов Вогезских гор. Э, Кош, Яровой, Кремер** (Détermination de l'âge absolu de deux granites de la chaine des Vosges. Hée A., M-me, Coche A., Jarovoy M., Kraemer R.), Ann. géophys., 1957, 13, № 2, 135—152 (франц.; рез. англ.)

С помощью описанной методики и аппаратуры определялся абс. возраст 12 образцов циркона из гранитов двух районов. Использовалась ф-ла: $t = 2660 \cdot m_{Pb}(N_U + 1{,}35N_{Th})^{-1}$, где $t$ — возраст в млн. лет, $m_{Pb}$ — содержание радиогенного Pb в цирконе в $10^{-4}$, $N_U$ и $N_{Th}$ — кол-во α-частиц, излучаемых в час за счет U и Th, содержащихся в 1 *мг* циркона в равновесии с продуктами их распада. Возраст гранитов равен 300 ± 20 и 240 ± 25 млн. лет.

Р. Хмельницкий

32044. **О возрасте геологических формаций юго-западной части украинского докембрия. Комлев Л. В., Данилевич С. И., Иванова К. С., Михалевская А. Д., Савоненков В. Г., Филиппов М. С.**, Геохимия, 1957, № 7, 566—572 (рез. англ.)

Исследовано 13 образцов монацитов чудново-бердич. серии (I), чарнокитовых пород Побужья (II) и собитов (III). Пределы содержания (в %): I Th 3,80—5,47, U 0,46—0,95, Pb 0,67—0,87; II Th 8,45—11,26, U 0,068—0,130, Pb 0,86—1,03; III Th 6,69—10,10, U 0,148—0,230, Pb 0,77—0,96. Приводится изотопный состав Pb и радиогенного Pb из этих монацитов. Для каждого образца определен возраст по Pb — U + Th, $Pb^{208}$ — $Th^{232}$, $Pb^{206}$ — $U^{238}$, $Pb^{207}$ — $U^{235}$, $Pb^{207}$ — $Pb^{206}$. Средние значения (в млн. лет): I 2100 ± 50, II 2100 ± 50, III 1950 ± 50.

Р. Хмельницкий

32045. **Обзор по геохимии галлия, индия и таллия. Шоу** (The geochemistry of gallium, indium, thallium — A review. Shaw Denis M.), Physics and Chemistry of the Earth. Vol. 2. London — New-York — Paris, Pergamon Press, 1957, 164—211 (англ.)

Галлий. В процессе дифференциации магмы Ga имеет одинаковую геохим. историю с $Fe^{3+}$ и $Al^{3+}$. При этом происходит частичное обогащение им в 1,5 раза (до $2{,}2 \cdot 10^{-3}$%) средних пород, по сравнению с основными и кислыми. Кол-во Ga в морских глубоководных осадках незначительно (0—$4 \cdot 10^{-4}$%) и несколько повышается в более мелководных осадках. Столь же невелико кол-во Ga в морских водах ($5 \cdot 10^{-9}$ *г/л*). Сильно обогащены Ga угли (в золе $3{,}7 \cdot 10^{-2}$%). В процессах почвообразования происходит обогащение им поверхностных горизонтов, особенно глинистой фракции. При рудообразовании Ga концентрируется в минералах низкотемпературной фазы ($1 \cdot 10^{-2}$ — 1,85%). Индий. Никакой зависимости в распределении In в магматич. породах не наблюдается ($1{,}3 \cdot 10^{-6}$ — $2 \cdot 10^{-5}$%). По сравнению с морскими глубоководными и карбонатными породами (5,4—$7{,}3 \cdot 10^{-6}$%), в песчаниках, глинах и сланцах происходит некоторое обогащение (3—$5 \cdot 10^{-5}$%). Такие же кол-ва In обнаружены и в метаморфич. породах. Повышенные содержания In найдены в сульфосолях Cu и Sn, сфалеритах, причем максим. кол-ва характерны для более темных разностей. Установлена связь между высокими сод-ями Sn и In. Таллий. Распределение Tl в магматич. породах связано с величиной их кислотности от $1{,}5 \cdot 10^{-6}$% (в основных) до $3{,}6 \cdot 10^{-4}$% (в кислых). Еще сильнее происходит обогащение в пегматитовом процессе, где K- и Li-минералы (слюды, полевые шпаты) содержат до 2—$3{,}8 \cdot 10^{-2}$% Tl. Морские осадочные породы в общем бедны им (сл.— $1 \cdot 10^{-4}$%), но отмечаются значительные конц-ии в морских железистых и марганцовистых осадках ($3 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$%). При метаморфич. процессах происходит некоторое обеднение ($2{,}6 \cdot 10^{-6}$—$1{,}1 \cdot 10^{-4}$%). Полиметаллич. руды европейских мест-ний содержат до $1 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-1}$% Tl, что не отмечается для руд из других регионов. Ряд исследователей указывает на увеличение кол-ва Tl

($1-3\cdot10^{-2}\%$) в сульфидах Fe. В процессах почвообразования происходит обеднение Tl почвенных горизонтов. Библ. 146 назв. Г. Волков

32046. **К проблеме геохимии углерода. Фурман** И. Я., Тр. Воронежск. ун-та, 1957, **58**, 59—65

На основании расчетной обработки литературных данных построены 3 диаграммы стратиграфич. распределения мировых запасов важнейших и наиболее распространенных каустобилитов — угля и нефти — и известняков различных генетич. типов. «Угольные» и «известняковые» максимумы стратиграфически коррелируются совершенно точно. Превалирование известных запасов девона над запасами каменноугольной системы и запасов неогена над запасами палеогена не может нарушить общей приуроченности максимумов нефтенакопления к верхам палеозоя и кайнозоя. В тектонич. истории развития Земли один коррелирующийся максимум представленной схемы отвечает первой половине герцинского цикла, а другой — второй половине альпийского цикла. В вещественной природе нефти, угля и большинства известняков несомненно устанавливается результат проявления биогенных факторов стратосферы, в то время как общая для всех проявлений жизни стадия подготовительных процессов имеет неорганич. природу. Р. Хмельницкий

32047. **Результаты и задачи минералогического исследования (1). Распространенность и распределение химических элементов в земной коре. Байер** (Ergebnisse und Aufgaben der mineralogischen Forschung (I). Die Häufigkeit und Verteilung der chemischen Elemente in der Erdkruste. Baier Ernst), Umschau, 1957, **57**, № 20, 627—630 (нем.)

В популярной форме рассматривается распространенность всех хим. элементов, степень и пути обогащения, возможности использования элементов в хозяйстве. Р. Хмельницкий

32048. **Металлургическая характеристика дашкесанских железных руд. Хвичия А. Т.**, Тр. Ин-та металла и горн. дела АН ГрузССР, 1957, **8**, 5—14

32049. **Реакционные взаимоотношения и их роль в познании последовательности выделения минералов. Баласанян С. И.**, Научн. тр. Ереванск. ун-т, 1957, **59**, 41—70 (рез. арм.)

Петрографическое изучение интрузивных пород Центральной Армении, составляющих серию от габбро-перидотитов и габбро до гранитоидов и щел. пород, позволило установить, что реакционные взаимоотношения наблюдаются повсеместно. Интенсивность и характер реакционных превращений зависят от внешних условий, хим. природы магмы и содержания в ней летучих компонентов. Наиболее сильно они развиты в породах средней кислотности. По форме и степени идиоморфизма минералов не всегда можно судить о порядке их кристаллизации. Реакционные взаимоотношения двух срастающихся минералов показывают, что ранним является тот, который содержит в себе незамещенные реликты минералов начальных стадий кристаллизации магмы. В. Кудряшова

32050. **Дифференциальный термический анализ сульфидов и арсенидов. Копп, Керр** (Differential thermal analysis of sulfides and arsenides. Kopp Otto C., Kerr Paul F.), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 7-8, 445—454 (англ.)

С помощью разработанной методики анализа получены термич. кривые для кварца, каолинита, мышьяка, арсенопирита, халькопирита, серы, сфалерита и 8 обр. пирита из 6 разных мест-ний. В качестве эталона применялся прокаленный глинозем, которым предварительно разбавляли образец. Р. Хмельницкий

32051. **Метод быстрого определения окиси кальция применительно к магнезитам и доломитам. Эррерос** (Determinación rápida del óxido cálcico por complexón aplicada a las magnesitas y dolomías. Herreros Oscar), Cemento-hormigón, 1957, **23**, № 278, 211—213 (исп.)

32052. **Соотношения стабильностей некоторых минералов в системе $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Санд, Рой, Осборн** (Stability relations of some minerals in the $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system. Sand L. B., Roy Rustum, Osborn E. F.), Econ. Geol., 1957, **52**, № 3, 169—179 (англ.)

С помощью описанной ранее аппаратуры (Roy R., Osborn E. F., Econ. Geol., 1952, **47**, 717—721) исследованы фазовые равновесия в интервале давл. 700—2000 *атм* и т-р 250—700°. При давл. ~1000 *атм* температурные условия равновесия кристаллич. минералов с водн. фазой следующие: альбит — нижний предел 290°; анальцим — верхний предел 525° (минерал стабилен при более низкой температуре и давлении); оксиканкринит — верхний предел ~460°; оксисодалит стабилен во всем интервале рассмотренных т-р; Na-монтмориллонит — верхний предел 480°; натролит и морденит — верхний предел ~290°; нефелин — нижний предел 460°; гидратированный нефелин — верхний предел 460° и парагонит 250—625°. Р. Хмельницкий

32053. **Пейнит — новый минерал из Могок, Бирма. Кларингбулл, Хей, Пейн** (Painite, a new mineral from Mogok, Burma. Claringbull G. F., Hey Max H., Payne C. J.), Mineral. Mag., 1957, **31**, № 236, 420—425 (англ.)

Кристалл нового минерала весом 1,7 *г* обнаружен в россыпи маленького рубинового рудника близ деревни Онгайнг (Верхняя Бирма). Цвет густогранатово-красный. Твердость ~ 8. Коэф. преломления в Na-свете $\omega = 1{,}8159$, $\varepsilon$ 1,7875. Одноосный (—). Плеохроирует. Уд. вес. 4,00 ± 0,02. Гексаг. ячейка: $a_0$ 8,725, $c_0$ 8,46 A; группа $P6_3$, $P6_3/m$ или $P6_322$. Хим. состав (в %): $Al_2O_3$ 76,2, $SiO_2$ 5,6, $B_2O_3$ 2,2, CaO 15,7, $H_2O$ 0,7, сумма 100,4. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа. Минерал более всего отвечает типу $3CaO\cdot16Al_2O_3$. По структуре он не может иметь отношения ни к корунду, ни к шпинели. Назван пейнитом в честь Пейна, который установил необычную природу кристалла. Р. Хмельницкий

32054. **Новый минерал из борсодержащих продуктов близ Лардерелло [Италия]. Чиприани** (Un nuovo minerale fra i prodotti boriferi di Larderello. Cipriani Curzio), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, **22**, № 4, 519—525 (итал.)

В сел. Лардерелло (провинция Пиза, Тоскана) исследованы 2 образца из отложений на трубах буровых скважин после извержения, дававшего 51 000 *кг/час* пара при давл. 5 *атм* и т-ре 180—200°. Результаты хим. анализа (в %): $SiO_2$ 7,03; 2,88; $Al_2O_3$ 0,62; не опр.; $Fe_2O_3$ 2,82; не опр. $R_2O_3$ —; 0,51; CaO 5,21; 1,97, MgO 0,16; следы; $Na_2O$ 17,55; 16,30; $K_2O$ 0,83; 0,46; $SO_3$ 17,64; 10,61; $B_2O_3$ 25,15; 38,83; Cl 0,94; 1,60; $H_2O-$ 18,03; 21,87; $H_2O+$ 5,05; 5,08; сумма ($O=Cl_2$) 100,82; 99,75. Микроскопич. анализ показал, что, кроме буры и тенардита, в образцах присутствуют гранулы пентабората натрия $Na_2O\cdot5B_2O_3\cdot10H_2O$, не известного до сих пор в природе. Эти данные подтверждены с помощью дифрактометра и рентгеноструктурным методом. Физ. свойства определены на искусственно приготовленном материале, так как естественный минерал не удалось выделить в чистом виде. Кристаллы оптически (+). Предполагается, что отложения на трубах образовались в период, следовавший за сильным извержением пара. Отмеченный парагенезис минералов указывает на т-ру образования между 32 и 60°, если можно доказать одновременность их происхождения. Новый минерал назван зборджитом (sborgite) в честь профессора

химии Умберто Зборджи (1885—1955), изучавшего щел. бораты. Н. Халатова

32055. **Новые минералы. Шюллер** (Neue Minerale. Schüller A.), Geologie, 1956, **5**, № 2, 116—120; 1957, **6**, № 3, 338—343 (нем.)

9-е сообщение по литературе 1951—1957 гг. Кратко описаны с приведением библиографии: авелиноит, бериллит, бета-розелит, бетехтинит, борнардтит, цириловит, фараллонит, гониерит, хастит, исокит, истисуит (разновидность амфибола), кургантаит, лабунцовит, магнезио-каолинит, ненадкевичит, неомесселит, щербаковит, севергинит, трогталит, везиньеит, вайракит. Т. Ионас

10-е сообщение по литературе 1951—1957 гг. Кратко описаны с приведением библиографии: абернатиит, абсит, бирнессит, бурсаит, кальциборит, давидит, доверит, эйтелит, эрикаит (Mn-борацит), ферроселит, галеит, гаррелсит, геарксит, гоньерит, хейдорнит, лимаит, масуйит, меланолит, мингуццит, некоит, ниокалит, псевдолауэит, ридмергнерит, стиллвеллит, устарасит, вандендриешеит, висмут-джемсонит. Сообщение 8 см. РЖХим, 1956, 35703. Г. Воробьев

32056. **О свойствах поверхности алмаза в связи с извлечением из руд. Куренков И. И.**, Тр. Ин-та горн. дела АН СССР, 1957, **4**, 241—251

На основании литературных данных показано, что в различные типы алмазов из разных мест-ний, вне зависимости от совершенства формы кристаллов, входят примеси Ba, Sr, Fe, Cr, Ti, P, Pb, Ag, Cu, Al, Si, Ca, Mg, причем последние 4 встречаются почти всегда. Кол-во золы колеблется от 0,02—0,05 до 20% (борт). Сопутствуя росту кристалла, некоторые хим. элементы входят в кристаллич. решетку. Другие элементы встречаются также в форме простых включений посторонних в-в, в виде разных поверхностных пленок и т. д. Вследствие содержания посторонних в-в с другими свойствами поверхность алмаза может обладать гидрофобными и гидрофильными свойствами, несколько различными для каждого мест-ния. Библ. 23 назв. Т. Ионас

32057. **Химическая формула эмпрессита. Донне, Крачек, Роуленд** (The chemical formula of empressite. Donnay Gabrielle, Kracek F. C., Rowland W. R., Jr), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 9-10, 722—723 (англ.)

Опираясь на литературные данные и собственные рентгеноструктурные измерения, автор приходит к выводу, что эмпрессит представляет собой твердый р-р и состав его может быть выражен ф-лой $Ag_{5-k}$ $Te_3$. Такой вывод сделан на основании того, что рентгенограмма порошка эмпрессита идентична с таковой синтетич. продукта состава $Ag_5Te_3$; и плотность, рассчитанная по вышеприведенной ф-ле, согласуется с найденной для природного продукта. Ю. Трусов

32058. **Изучение скарброита рентгеновскими лучами. Даффин, Гудьер** (X-ray study of scarbroite. Duffin W. J., Goodyear J.), Nature, 1957, **180**, № 4593, 977 (англ.)

32059. **Измерение показателей преломления свободных жидкостей и маточных растворов, заключенных в минералах, на столике Федорова. Калюжный В. А.**, Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва, 1954, № 8, 315—344

32060. **Черный хризотил-асбест и его превращение в хризотил-асбест светлой окраски. Вертушков Г. Н., Ярош П. Я.**, Зап. Всес. Минералог. о-ва, 1956, **85**, № 2, 224—228

Показано, что хризотил-асбест легко изменяет свои свойства в зависимости от т-ры и окислительно-восстановительных условий. При обработке окислителями ($H_2O_2$, $HNO_3$, $(NH_4)_2S_2O_7$) черная разность минерала постепенно переходит в белую. При обработке $NaNO_3$, $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$ изменения окраски не наблюдалось в течение 2—3 недель. Замечено, что в белой разности содержание $Fe^{2+}$ меньше, чем в черной. При нагревании до 600° светлая разность переходит в черную, затем при 650—700° начинает светлеть и при 750° буреет и становится хрупкой. Изменчивы также и другие свойства: показатель преломления, плеохроизм. Проделанные опыты хорошо объясняют наличие в природе хризотила-асбеста разной окраски и с различными свойствами. Ю. Трусов

32061. **Обработка результатов химических анализов силикатных пород. Чалмерс, Пейдж** (The reporting of chemical analyses of silicate rocks. Chalmers Robert A., Page E. S.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 4, 247—251 (англ.)

Предлагается при изложении результатов анализа учитывать определенным образом степень точности определения. Приводятся примеры вычисления статистич. ошибок и излагается метод оценки результатов. Р. Хмельницкий

32062. **О некоторых геологических проблемах петрологии. Афанасьев Г. Д.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 11, 32—49

32063. **К вопросу классификации и генезиса кислых жильных пород южной части Украинской кристаллической полосы. Доморацкий Н. А.**, Изв. Днепропетр. горн. ин-та, 1957, **29**, 163—178

32064. **О вулканических трубках южной части Сибирской платформы и о происхождении железных руд, приуроченных к этим трубкам. Оффман П. Е.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 10, 15—24

На основе новых материалов детальной разведки Ангаро-Илимских железорудных месторождений автор показывает, что они приурочены к структурам типа вулканич. трубок. Трубки выполнены разнообразными брекчиевидными туфами, с наложенными процессами скарнирования и магнетитового оруденения. В. Кудряшова

32065. **Дополнения к петрологии гавайских базальтов. I. Пикрито-базальты Килауэа. Мьюр, Тилли** (Contributions to the petrology of Hawaiian basalts. I. The picrite-basalts of Kilauea. Muir I. D., Tilley C. E.), Amer. J. Sci., 1957, **255**, № 4, 241—253 (англ.)

Приведено подробное петрографич. описание современных базальтовых потоков вулкана Килауэа, с детальными замерами оптич. констант породообразующих минералов. Хим. анализы пород и минералов в основной части заимствованы из литературных источников. Среди пикрито-базальтов выделены метаморфизованные разности, которые характеризуются присутствием вторичного гиперстена и магнетита вокруг вкрапленников оливина и лейст псевдобрукита. Приведен новый хим. анализ этой породы (в %): $SiO_2$ 47,33, $Al_2O_3$ 9,85, $Fe_2O_3$ 4,58, FeO 7,28, MnO 0,17, MgO 19,11, CaO 8,04, $Na_2O$ 1,62, $K_2O$ 0,28, $H_2O$+ 0,03, $TiO_2$ 1,75, $P_2O_5$ 0,12, $Cr_2O_3$ 0,18, сумма 100,34. Автор приходит к заключению, что пикрито-базальты являются результатом гравитационной дифференциации базальтовой магмы. Метаморфизованные разности, вероятно, возникают в процессе воздействия на них водяных паров. В. Кудряшова

32066. **Гранит и гранит-порфир из Фонти-душ-Аснуш (близ Дуаз-Игрежаш-Миранда-ду-Дору) [Португалия]. Котелу-Нейва** (Granito e pórfiro granítico da Fonte dos Asnos (Duss Igrejas — Miranda do Douro). Cotelo Neiva J. M.), Rev. Fac. cienc. Univ. Coimbra, 1954, **23**, 60—71; Mem. e notíc. Museu e lab. mineral. e geol. Univ. Coimbra e Centro estud. geol., 1955, № 39, 1—12 (порт.; рез. франц., англ.)

Петрографическое описание и хим. анализы названных пород с приведением вариационных диаграмм и микрофотографий шлифов. Г. Воробьев

32067. **О распределении ниобия и тантала в гранитах.** **Знаменский Е. Б., Родионова Л. М., Казахана М. М.**, Геохимия, 1957, № 3, 222—225 (рез. англ.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1957, 54202; 1958, 17373) авторы исследовали формы распределения Nb и Ta на материале гранитов Калбинского массива (Казахстан). Применялся рентгеноспектральный метод с предварительным измельчением и очисткой центрифугированием в тяжелых жидкостях. Установлено, что главными носителями названных элементов являются биотит (60—86% Nb и 50—72% Ta) и ильменит (12—17% Nb и 16—20% Ta). На единичный исследованный обр. циркона приходится 15% Ta. Предполагается, что в первых двух минералах Nb и Ta изоморфно связаны с титаном. Г. Воробьев

32068. **Комплекс нефелин-кальсилитовых фенокристаллов в лаве Кабфуму, вулкан Ньирагонго, северная часть провинции Киву, Бельгийское Конго.** Сахама (Complex nepheline-kalsilite phenocrysts in Kabfumu lava, Nyiragongo area, North Vivu in Belgian Congo. Sahama Th. G.), J. Geol., 1957, 65, № 5, 515—526 (англ.)

32069. **Роговая обманка из амфиболитов района Южного Буга (близ села Завалля). Хмарук Т. Г.** (Рогова обманка амфіболітів з р. Пізденного Бугу (околиці с. Завалля). Хмарук Т. Г.), Геологічний ж., 1957, 17, № 2, 77—80 (укр.)

Приведены данные микроскопич., хим., спектрального и рентгеноструктурного анализов. Хим. состав (в %): $SiO_2$ 39,28, $TiO_2$ 1,64, $Al_2O_3$ 15,08, $Fe_2O_3$ 4,92, FeO 10,05, MgO 11,29, CaO 12,32, $Na_2O$ 2,43, $K_2O$ 1,36, $P_2O_5$ 0,11, $H_2O^+$ 1,64, $H_2O^-$ 0,12, сумма 100,52. Анализ показал уменьшенное кол-во $SiO_2$ и повышенное $TiO_2$ и $Al_2O_3$ по сравнению с амфиболами из других районов. Кристаллохим. ф-ла $(Na_{0,7}K_{0,26}Ca_{1,93})_{2,89}(Mg_{2,47}Fe^{2+}_{1,26}Fe^{3+}_{0,53}\text{-}Al_{0,546})_{4,806}[Al_{2,06}Ti_{0,175}Si_{5,765}O_{22}](OH)_{2,54}$. Спектральный анализ дополнительно открыл малые кол-ва Ni, CO, Cr, V, Zr и следы Sc, Cu и Ga. Л. Флерова

32070. **Солевые ореолы рассеяния редкометальных пегматитов Кольского полуострова. Миллер А. Д., Данилов В. Я.**, Геохимия, 1957, № 6, 529—537 (рез. англ.)

Для поисков редкометальных руд пегматитовых месторождений Кольского полуострова применен гидрохим. метод, основанный на ионообменном концентрировании и последующем полуколич. спектральном и частично колориметрич. (Mn) определении элементов-индикаторов (Li, Rb и Mn) в природных водах и водн. вытяжках из наносов. Чувствительность метода (в γ/л): 0,02 Li, 0,02 Rb и 2—3 Mn. На указанных месторождениях содержания Li 5,0—15,0, Rb 1,0—5,0 и Mn 50,0—150,0. Намечены четкие локальные водн. (по природным водам) и солевые (по водн. вытяжкам) ореолы рассеяния редких металлов. В. Кудряшова

32071. **Изменение структуры и свойств в бериллах с повышенным содержанием щелочей. Соседко Т. А.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 4, 495—499

Исследовано 3 обр. берилла из приконтактовой, промежуточной и центральной частей пегматитовой жилы (мест-ние не указано). Результаты хим. анализов соответственно (в %): $SiO_2$ 65,32; 64,17; 61,88; BeO 12,60; 11,82; 10,54; $(Li, Cs, Na)_2O$ 1,84; 3,29; 7,23; $Fe_2O_3$ 0,13; 0,12; 0,08; $TiO_2$ 0,01; 0,01; 0,01; $Al_2O_3$ 17,77; 17,42; 17,10; CaO 0,26; 0,44; 0,44; MgO 0,25; 0,21; 0,22; MnO следы; —; следы; п. п. п. 1,76; 1,88; 2,26; $H_2O$(гигр.) 0,08; 0,60; 0,16; сумма 100,02; 99,96; 99,92. Уд. в. 2,72; 2,75; 2,78. Иммерсионным методом определены показатели преломления. Из увеличения кол-ва катионов щелочей и уменьшения кол-ва $Be^{2+}$ сделан вывод о наличии изоморфного замещения Be щелочами. Рентгенометрич. исследование порошковым методом показало, что параметр *a* у всех обр. остается постоянным (9,202), а щелочи раздвигают кристаллич. решетку по оси *c*, т. е. в направлении наиболее слабых связей. А. Чемоданов

32072. **Минеральный состав и геохимия пегматитов у села Калково, Самоковской околии. Вергилов Васил** (Минерален състав и геохимия на пегматитите около с. Калково. Самоковско, Вергилов Васил), Изв. Геол. ин-т. Българ. АН, 1955, 3, 26—56 (болг.; рез. русск., англ.)

По схеме А. Е. Ферсмана произведен геохим. анализ минералов пегматитовых жил, расположенных в массе габбродиоритового плутона: ортита, кварца, олигоклаза, альбита, микроклина, биотита, циркона, апатита, титанита, турмалина, магнетита, халькопирита, молибденита, пирита, пеннина, жильбертита и эпидота. Пегматитовый р-р богат $SiO_2$, $Al_2O_3$, $K_2O$, $Na_2O$, TR и беден B, P, Ti, Ca, Mg, Fe, Cu, Mo. Приведены качеств. диаграмма распространения Si, Al, K, Na, Ca, TP, Fe и Mg в пегматитовом р-ре и таблица образования минералов по геофазам. Т. Ионас

32073. **Чилдро-эосфорит, таворит и файрфильдит из Хагендорфа [Германия]. Штрунц, Фишер** (Childro-Eosphorit, Tavorit und Fairfieldit von Hagendorf. Strunz H., Fischer Margarete), Neues Jahrb. Mineral. Monatsch., 1957, № 4, 78—88 (нем.)

В пегматите, в миаролах полевых шпатов обнаружен минерал, занимающий промежуточное положение между чилдренитом и эосфоритом. Кристаллы игольчатого габитуса имеют длину до 15 *мм*, цвет от бледного красновато-желтого до светлого коричневатого. Оптически (—); $n_g$ = 1,644, $n_m$ = 1,662, $n$ = 1,671. Уд. в. 3,11—3,15. Параметры решетки: *a* 10,41, *b* 13,42, *c* 6,92 A. Хим. состав (в %): FeO 14,86, MnO 15,17, MgO 0,12, CaO 3,58, $Al_2O_3$ 19,13, $Fe_2O_3$ 0,02, $P_2O_5$ 30,29, $H_2O$ 14,94, нераств. остаток 1,34, сумма 99,85. Минерал встречается независимо от прочего парагенезиса фосфатов. Образование — после альбита и кварца, но ранее сидерита. Таворит обнаружен в виде зелено-желтых включений в рокбриджеите. Идентифицирован рентгенографически. Уд. в. ~3,3. Спектрографически найдены Li и Fe. Файрфильдит найден в пустотах, образовавшихся при выщелачивании, в апатитовых жилах. Хим. состав (в %): MgO 0,65, FeO 6,03, MnO 14,87, CaO 30,71, $P_2O_5$ 37,91, $H_2O$ 10,48, сумма 100,65. Уд. в. 3,08. Л. Афанасьева

32074. **О структуре рудного поля и генезисе золоторудного Токоланского месторождения в Приморье. Тимофеевский Д. А.**, Сб. материалов по геол. цветн., редких и благородн. металлов, 1957, вып. 1, 53—77

Исследуемый район представляет собой антиклинальную структуру, сложенную метаморфизованными толщами протерозоя: филлитами, филлитизированными сланцами и слюдистыми сланцами, смятыми в складки и прорванными интрузивными телами. Образование золотоносных жил связано с гидротермальной деятельностью после внедрения диоритовых пород на границе юры и мела. Наиболее ранняя стадия рудного процесса характеризуется отложением основной массы кварца и боковым изменением пород. В следующую стадию образовались кварц I, арсенопирит, пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, золото. В 3-ю стадию: арсенопирит, кварц II, пирит, халькопирит, сфалерит, галенит и золото. В зоне окисления обнаружены гидраты окиси Fe, скородит, малахит, азурит, ковеллин, халькозин, свинцовая охра. Автор предполагает, что формирование мест-ния произошло на глубинах не ме-

нее 3000—3500 *м*, а поднимавшиеся р-ры локализовались в крутопадающих системах трещин. Л. Флерова

32075. **О разложении скарнов карбонатными термами. Корель В. Г.,** Сб. тр. научн. конференции. Вып. I. Кемерово, 1957, 55—64

В мест-ниях Кондомской и Ташелгинской групп (Горная Шория) гидротермальные р-ры, насыщенные $CO_2$, вызывают разложение пироксена и граната скарнов и скарнированных пород в местах наибольшего сосредоточения карбонатных жил и наиболее интенсивной циркуляции р-ров. При равных температурных условиях этот процесс связан с различной конц-ией $CO_2$ в р-рах. По степени увеличения конц-ии $CO_2$ р-ции происходят по следующим ур-ниям: 1) $5Ca(Mg, Fe)[Si_2O_6] + H_2O + 3CO_2 \rightarrow Ca_2(Mg, Fe)_5[Si_4O_{11}]_2[OH] + 3CaCO_3 + SiO_2$; 2) $2Ca_2(Mg, Fe)_5[Si_4O_{11}]_2[OH]_2 + 4CO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow Mg_6[Si_4O_{10}][OH]_8 + 4CaCO_3 + 12SiO_2 + 2Fe_2O_3$; 3) $3Ca_3(Al, Fe)_2[SiO_4]_3 + H_2O + 5CO_2 \rightarrow 2Ca_2(Al, Fe)_3Si_3O_{12} \cdot [OH] + 5CaCO_3 + 3SiO_2$; 4) $2Ca_3(Al, Fe)_2[SiO_4]_3 + 3H_2O + 4MgO + 6CO_2 \rightarrow H_6Mg_4Al_2Si_3O_{16} + Fe_2O_3 + 6CaCO_3 + 3SiO_2$; 5) $4Ca_3(Al, Fe)_2[SiO_4]_3 + 2H_2O + K_2CO_3 + 11CO_2 \rightarrow 2KAl_3Si_3O_{10}[OH] + Fe_2O_3 + 12CaCO_3 + 6SiO_2$. Т. Ионас

32076. **Свинцовые и цинковые месторождения Крвени Брег в Авалаверге близ Белграда. Циссаж, Ракич** (Die Blei- und Zinklagerstätte des Crveni Breg am Avalaverge bei Belgrad. Cissarz Arnold, Rakić Slobodan), Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1957, 90, № 1, 91—111 (нем.)

Названные месторождения располагаются по разломам, поперечно секущим структуру района. Там, где разломы пересекают известняки, наблюдается образование метасоматич. тел замещения. Образование месторождений предположительно относится к началу третичного периода. Оно протекало в несколько фаз. I фаза — пневматолитовая или контактово-пневматолитовая — гранат, аксинит, флогопит, касситерит, шеелит, пирротин, халькопирит и сфалерит, с примесями кубанита и валлериита. В ходе I — чисто гидротермальной фазы — в первую очередь образуется кварц с более молодыми генерациями пирротина, халькопирита и сфалерита; позднее сфалерит вытесняется станнином, а халькопирит в краевых частях превращается в борнит, различные виды халькозина, блеклую руду и ковеллин; далее следует образование раннего галенита, который местами вытесняется арсенопиритом; и, наконец, происходит выделение основной массы галенита. За главной гидротермальной фазой в кварцевых и Са-полевошпатовых жилках следует еще одна небольшая фаза, в ходе которой образуются небольшие кол-ва пирита, арсенопирита, лёллингита, сфалерита и галенита. Самым молодым образованием является волосовидный буланжерит. В противоположность большинству Pb-Zn-месторождений Югославии, исследованные месторождения не являются субвулканическими, а связаны с гипабиссальными интрузиями. Л. Афанасьева

32077. **О натровом метасоматозе в железорудных месторождениях Кондомской группы. Корель В. Г.,** Сб. тр. научн. конференции. Вып. I. Кемерово, 1957, 43—54

Na-метасоматоз генетически связан с древним магматич. комплексом (ряд порфириты — кератофиры — сиениты — канкринито-содалиты) и проявляется в альбитизации сиенитов и компонентов эффузивно-осадочной толщи, в результате чего возникают метасоматич. образования — альбититы и альбитит-порфиры. Освобождающийся при этом К уносится постмагматич. р-рами по трещинам и контактовым зонам в другие участки пород, где отлагается, входя в состав серицита. Альбитизация и серитизация предшествовала процессу скарно- и рудообразования. Приведено 17 хим. анализов названных пород. Т. Ионас

32078. **Новые проявления шеелита в рудном месторождении Бая-Сприс (Фелшебанья), северная Трансильвания [Румыния]. Суперчану** (Neue Scheelitvorkommen in der Erzlagerstätte von Baia Sprie (Felsöbanya), Nordsiebenbürgen. Superceanu C.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, № 7-8, 165—173 (нем.)

Описаны проявления шеелита в мезотермальной глубинной зоне одной из крупнейших Pb-Ag-Zn-жил в металлогенич. провинции внутренних Карпат. Мест-ние тесно связано с излияниями молодого риолита. Имеет место 3 главных парагенезиса (в порядке последовательности кристаллизации): 1) шеелит — кварц — пирит — халькопирит; 2) шеелит — кварц — вольфрамит — халькопирит; 3) пирит — халькопирит — шеелит — кварц — флюорит — доломит — гюбнерит — сидерит. Приведено описание отдельных минералов. В. Юдина

32079. **О теоретической литологии и ее проблемах. Страхов Н. М.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 11, 15—31

32080. **Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение. Пустовалов Л. В.,** Тр. Геол. ин-та АН СССР, 1956, вып. 5, 3—52

По литературным данным рассмотрены минер. новообразования в осадочных породах, ранее относимые только к высокотемпературным фазам метаморфизма и магматизма: самородные железо, медь и золото, гематит, шпинель, полевые шпаты, цеолиты, гранаты, турмалин, циркон, ставролит, эпидот, хлориты, слюды, карбонаты, галоиды, сульфаты, сульфиды. Осадочный процесс определяет, по-видимому, в значительной мере энергетич., газовый и гидрогеологич. режимы земной коры, а также основные процессы минералообразования и конц-ии в земной коре хим. элементов, тектонич. процессы, явления метаморфизма и магматизма. Библ. 96 назв. Т. Ионас

32081. **О минералого-геохимических фациях и некоторых других основных вопросах древнего осадкообразования. Теодорович Г. И.,** Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол., 1957, 32, № 4, 35—60

Показана целесообразность выделения геохим. фаций для поисков осадочных полезных ископаемых. Выделен ряд геохим. фаций с устойчивым положением окислительно-восстановительного раздела. Освещена проблема генезиса доломита, разобраны крит. замечания Н. М. Страхова по этому вопросу и обосновано положение о том, что условия образования доломита в геологич. прошлом резко или значительно отличались от современных. См. также РЖХим, 1956, 28813, 71416; 1957, 63357. Резюме автора

32082. **Геохимия титана в процессе выветривания вулканических горных пород. Жемличка** (Geochemie titanu při větrání vulkanických hornin. Žemlička Jan), Věst. Ústřed. ústavu geol., 1956, 31, № 4, 180—193 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исследована зона гипергенеза вулканогенных детритовых пород (севернее села Скршины в Мосту). Среднее содержание $TiO_2$ 7,5%. Максим. кол-во $TiO_2$ связано с наиболее тонкими фракциями (7,85%). Приведены графики зависимости между сод-нием $TiO_2$ и $Fe_2O_3$. Ti встречен в трех формах: 1) метастабильной — в виде $TiO_2 \cdot nH_2O$, растворимого в разб. неорганич. к-тах, 2) стабильной — в виде анатаза, определяемого только рентгенографически, и 3) в форме минералов (рутил, ильменит, анатаз, лейкоксен), определяемых под микроскопом. Т. Ионас

32083. **Выветривание гранита и связанные эрозионные особенности в Гонконге. Ракстон, Берри**

(Weathering of granite and associated erosional features in Hong Kong. Ruxton Bryan P., Berry Leonard), Bull. Geol. Soc. America, 1957, 68, № 10, 1263—1291 (англ.)

32084. **Предварительное исследование изменений химического состава окаменелостей в зависимости от стратиграфического положения. Бероушек, Гемала, Марек** (Orientační studie o využití změn v chemicém složení fosilií ve stratigrafii. Beroušek J., Hemala M., Marek J.), Sbírka prací výzkumn. úst., 1956, E, № 9-13, 25—37 (чешск.; рез. русск., нем.)

Разработанный авторами спектрографич. метод позволяет определять Mg, Sr, Al, Fe, Mn, Na в 0,5—0,6 *мг* обр. в пределах конц-ий 0,1—10% (для Mn 0,02—1%) с точностью ±6%. Результаты анализов (в %): 1) тортон — остракоды (2 обр.) Mg 0,33—0,40, Sr 0,38—0,41, Al 0,029—0,030, Fe 0,25—0,27, Mn 0,05—0,013; фораминиферы (1 обр.) Mg 0,19, Sr 0,15, Al 0,026, Fe 0,23, Mn 0,01; 2) сармат — остракоды (4 обр.) Mg 0,36—0,44, Sr 0,28—0,42 Al 0,029—0,048, Fe 0,30—0,36, Mn 0,07—0,13; фораминиферы (4 обр.) Mg 0,20—0,50, Sr 0,12—0,18, Al 0,046—0,054, Fe 0,43—0,74, Mn 0,042—0,07. В сарматских образцах, независимо от вида окаменелостей, соотношение Sr : Mg и Sr : Al выше, чем в тортонских. Остракоды содержат больше Sr, чем фораминиферы. На величины содержания рассмотренных элементов местные факторы оказывают меньшее влияние, чем стратиграфические и генетические.

Р. Хмельницкий

32085. **Оценка структуры некоторых опок Приволжья по сорбции паров воды и бензола. Слисаренко Ф. А., Тимофеева Е. М., Сорокин С. И., Забелин В. Н.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1127—1135

В целях объективной оценки качества сорбентов при использовании их в пром-сти, адсорбционно-структурным методом (Быков В. Т., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1952, 4, 585) изучена сорбция паров воды и бензола на зернах и порошке опок из 5 мест-ний Поволжья. Различными методами оценена величина уд. поверхности образцов. Показано, что процесс сорбции сопровождается капиллярной конденсацией. При этом в случае воды ширина микропор увеличивается. Распределение объема пор по радиусам позволяет отнести большинство исследованных опок к однороднопористым сорбентам 2-го типа по А. В. Киселеву (Ж. физ. химии, 1948, 23, 466). Оценка поверхности скелета подтвердила положение о том, что близость ее к величине адсорбционной пленки определяет высокие сорбционные качества природного сорбента. Во избежание капиллярной конденсации в порах между крупинками авторы рекомендуют работать на зернах пористого сорбента.

А. Чемоданов

32086. **О стадиях формирования и изменения терригенных пород. Коссовская А. Г., Логвиненко Н. В., Шутов В. Д.,** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 293—296

Описаны этапы развития осадочных пород, образующих непрерывный и направленный во времени процесс. I этап — диагенез, сущность которого подробно рассмотрена в работах Н. М. Страхова. II этап — эпигенез (т-ра 50—200°, давл. 500—1500 *атм*, об. вес пород 1,4—2,55, пористость уменьшается от 40 до 5%); в песчаных породах наблюдается переход с глубиной от песков и слабо сцементированных песчаников к плотным сцементированным песчаникам; в глинистых породах — уплотнение глин, переход в аргиллиты; для подземных вод отмечен соответственно переход от гидрокарбонатных к сульфатным и хлоридным с нарастанием минерализации. III — метагенез, или начальный метаморфизм (т-ра > 200°, давл. > 2500 *атм*, об. вес пород 2,55—2,7, пористость уменьшается до 2%); образуются кварцитовидные песчаники, сланцеватые аргиллиты, филлитоподобные сланцы; породы приобретают полосчатую текстуру. IV, конечная стадия — региональный метаморфизм (отсутствие первичных структур и текстур, развиты филлиты, кристаллич. сланцы, кварциты; воды гидротермальные с высокой минерализацией).

Л. Флерова

32087. **Месторождение калийных солей Гатторф (Федеративная Республика Германия). Пустовалов Л. В.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 5, 92—98

Месторождение Гатторф из группы калийных месторождений бассейна р. Верра относится к месторождениям Гессен-Тюрингского бассейна, отличающимся спокойным, мало нарушенным залеганием. Возраст соляных месторождений — средний цехштейн, но точно не установлен. Промышленно разрабатывается верхний пласт, содержащий 15—20% сильвина, 30—40% кизерита; остальная часть — NaCl. Этот пласт оконтурен сверху и снизу тонкими прослоями глин. Характерными особенностями месторождения является наличие в соленосном теле жил базальтов мощностью от 0,25 до 1 *м*, миоценового возраста, не имеющих ясно выраженной контактной зоны, а также наличие в солях малых и больших включений $CO_2$, находящихся под давл. 70 *атм* и более. В образовании современного парагенезиса солей наибольшая роль приписывается в настоящее время вторичным процессам (перераспределение, перекристаллизация солей, образование одних за счет других и т. д.).

Л. Листова

32088. **Об измерении pH суспензий карбоната кальция с помощью цветных индикаторов. Разумная** (Sur la mesure du pH de suspensions de carbonate de calcium par le moyen des indicateurs colorés. Rasumny Janine), Ann. Inst. hydrol. et climatol., 1955, 26, № 1-2, 38—39 (франц.)

При титровании суспензий известняка 0,1 н. р-ром $H_2SO_4$ в присутствии различных индикаторов установлено, что суспензии, содержащие еще значительные кол-ва $CaCO_3$, дают кислую р-цию. Переход окраски в желтую (индикатор, pH, содержание $CaCO_3$ (в %) в суспензии): фенолрот, 7, 15; бромтимолблау, 6,2, 25; бромкрезолгрюн, 5,6, 10; метилрот, 6,0, 35. Для гелиантина Пуаррье переход в красную окраску наблюдается при pH 3,1, причем $CaCO_3$ исчезает полностью. Первоначальная окраска иногда появляется вновь через большее или меньшее время (для фенолрота через 1/2 часа). Для определения pH почв, содержащих $CaCO_3$, цветные индикаторы непригодны; лишь гелиантином можно пользоваться для ацидиметрич. титрования.

Б. Анваер

32089. **Случай замещения монтмориллонита гидрослюдой в глинах среднекаменноугольных отложений Саратовского Поволжья. Шабаева Е. А., Горбунова Л. И.,** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 3, 484—487

Изучено 5 обр. тонких фракций глин из башкирского яруса и верейского горизонта. На основании результатов электронномикроскопич., термич., рентгеноскопич. и хим. исследований и идентификации минералов с помощью красителя (метиленовый голубой) показано, что основными породообразующими минералами являются гидрослюда (I) и минерал монтмориллонитовой группы (II). II является более ранним образованием, по которому в процессе диагенеза развивается I. Диагенетич. образование I происходило в результате взаимодействия II с ионами калия, адсорбированного осадками из морской воды.

Р. Хмельницкий

32090. **О генезисе основных типов угля на примере отдельного региона.** Любер (Sur les types principaux de formation de la houille dans une région déterminée. Luber A. A.), Proc. Internat. Comm. Coal Petrol., 1956, № 2, 59—60. Discuss., 61 (франц.)

Изучены палеозойские угленосные отложения Казахстана, относящиеся к среднему девону, нижнему карбону и перми. Параллельно с литолого-петрографич. исследованием велось изучение спор и других растительных остатков. Показано, что каждому этапу углеобразования рассматриваемой области в пределах палеозоя свойственно преобладание своих основных типов угля с характерными особенностями макро- и микроструктуры. При этом обнаруживается известная закономерность в последовательном чередовании периодов преобладания в углях гемифицированного или фюзенизированного в-ва. Наблюдающаяся периодичность отражает общие закономерности формирования угленосных отложений и палеогеографич. обстановку. Л. Афанасьева

32091. **Изучение химии и биологии бурых углей на различных глубинах Рейнского буроугольного бассейна.** Фукс (Untersuchungen über die Chemie und Biologie der Braunkohle in verschiedenen Tiefen des Rheinischen Braunkohlenflözes. Fuchs Walter), Freiberger Forschungsh., 1956, C, № 23, 84—96 (нем.)

Исследовались 4 пробы углей, взятых на глубине 5—10 и 300 *м*. Результаты определения содержания воды, зольности, элементарного состава, группового состава выделенных гуминовых к-т и свойств углей как биологич. среды показали одинаковую степень обуглероживания этих углей. Элементарный состав угольной массы практически не зависит от давления кровли и определяется биологич. условиями в период отложения: при господстве аэробных факторов образуются бурые угли, при наличии анаэробных условий микроорганизмы восстанавливают первичную субстанцию с образованием углей типа аахенских меловых и далее приводят к образованию каменных углей. Р. Хмельницкий

32092. **Опыт химического исследования углеводородной части битумогенов.** Успенский В. А., Инденбом Ф. Б., Чернышева А. С., Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 221—227

В целях сопоставления рассеянных угеводородов с углеводородами нефти исследованы битуминозные в-ва кумского мергеля с р. Аргун (Сев. Кавказ). Порода обрабатывалась HCl, нерастворимый остаток экстрагировался $CHCl_3$. Из масел, полученных после омыления экстракта, выделено некоторое кол-во твердых углеводородов. Групповой состав масел, определенный методом анилиновых точек, во фракциях от 220—300° до 500—550°, близок к составу нефтей ароматич. типа, отличаясь от них заметным кол-вом твердых углеводородов. Е. Покровская

32093. **Микроорганизмы и геохимические методы поисков нефти.** Соли (Microorganisms and geochemical methods of oil prospecting. Soli Giorgio G.), Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1957, **41**, № 1, 134—140 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. Р. Хмельницкий

32094. **Фосфаты кальция фосфоритов.** Бушинский Г. И. В сб.: Вопр. геол. агрон. руд. М., АН СССР, 1956, 49—64

Обзор. Библ. 64 назв. Г. Воробьев

32095. **Химия и физико-химия почв в СССР.** Антипов-Каратаев И. Н., Почвоведение, 1957, № 11, 28—42

Обзор исследований советских ученых по проблемам химии и физико-химии почв имеет следующие разделы: исследования минералогич. и хим. состава почвообразующих пород; хим. состав и исследование газовой фазы почв; почвенные р-ры; газовая поглотительная способность почв; методы исследования. Т. Попова

32096. **Электронномикроскопическое исследование почвенных коллоидов.** Горбунов Н. И., Почвоведение, 1957, № 8, 73—79

При исследовании почвенных коллоидов (ПК) электронный микроскоп (ЭМ) дает возможность определять размер и форму колл. частиц, бактерий, вирусов и спор растений, причем наиболее целесообразно применение увеличения в 5000—10 000 раз. С помощью ЭМ удается различать высокодисперсные минералы по форме их частиц (каолинит и галлуазит), выяснить скорость и механизм выветривания первичных минералов. Кроме того, удается выяснить природу связи минер. ПК между собой и минер. и органич. ПК, а также визуально наблюдать адсорбцию ПК. Большое внимание должно уделяться методике приготовления и взятию пробы для исследования полиминеральных и полидисперсных объектов. Изучение глинистых высокодисперсных минералов почв при помощи ЭМ в сочетании с другими методами дало возможность установить, что в подзолистых почвах преобладают минералы монтмориллонитовой группы, в частности бейделлит, а также аморфные в-ва. Подчиненную роль играют слюды, гидрослюды, кварц, редко каолинит. ПК черноземов имеют много общего с ПК подзолистых почв. Для желтоземов и желтоземно-подзолистых почв характерны смеси минералов каолинитовой и монтмориллонитовой групп, гидраргиллита и гётита. В красноземах, в отличие от подзолистых почв, преобладают минералы каолинитовой группы и минералы полуторных окислов, в почвах пустынь и полупустынь — гидрослюды и аморфные в-ва, а минералами-спутниками являются бейделлит, слюды и др. Приводится сравнение снимков, полученных с помощью ЭМ для фракций $< 1\ \mu$ стандартных и почвенных минералов с такими же снимками ПК. Л. Листова

32097. **Динамика азота на иловато-болотных и средне-подзолистых почвах Ленкоранского района.** Мовсумов (Лэнкэран районунун орта подзоллу вализли батаглыг торпагында азотун динамикасы. Меһсумов З. Р.), Мэ'рузэлэр. АзэрбССР Элмлэр Акад. Докл. АН АзербССР, 1957, **13**, № 11, 1199—1204 (азерб.; рез. русск.)

32098. **Об озерных отложениях и новейших вулканических продуктах Агинского района.** Лейе Я. Б., Шириниян К. Г., Тр. Арм. геол. упр. М-во геол. и охраны недр СССР, 1957, № 1, 125—132

Исследования озерных отложений позволили уточнить возраст и условия их образования, а также решить вопрос о возрасте вулканич. образований Агинского района (Армения). Изучение диатомовой флоры показало, что возраст озерных отложений — раннечетвертичный; наличие среди пресноводных диатомей морских форм позволяет говорить о существовании водоемов, отшнуровавшихся от палеогенового моря, опреснение которых происходило за счет ручьев и атмосферных осадков; кроме того, пресные водоемы образовывались в результате подпруды рек мощными излияниями постплиоценовых лав. Детальное геологич. изучение вулканогенных пород района позволило установить следующую последовательность их образования: 1) андезито-базальты верхнего плиоцена; 2) андезито-базальты верхнего плиоцена-постплиоцена; 3) озерные отложения — нижнечетвертичные; 4) пемзы и пемзовые туфы — нижнечетвертичные; 5) андезито-базальты с глинистым прослоем — среднечетвертичные; 6) туфобрекчии и туфоконгломераты; дацитовые лавы и черно-красные

туфы — рисс-вюрмское время. Приведен средний хим. состав (в %) дацитовых лав, ранее описывавшихся как андезито-базальты: $SiO_2$ 65,6; $TiO_2$ 0,96; $Al_2O_3$ 16,99; $Fe_2O_3$ 2,55; FeO 1,77; MnO 0,07; MgO 1,28; CaO 2,27; $Na_2O$ 3,95; $K_2O$ 4,5; $H_2O$ 0,16. Л. Флерова

32099. **Химический состав донных отложений лагун.** Пиллай (Chemical composition of lagoon muds. Pillai V. Krishna), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, B44, № 2, 130—136 (англ.)

32100. **Биологические процессы в окрестностях речной дельты. VI. Формы железа в сульфидах речного ила дельты.** Бас-Беккинг (Biological processes in the estuarine environment. VI. The state of the iron in the estuarine mud iron sulphides. Baas Becking L. G. M.), Proc. Koninkl. Nederl. akad. wet., 1956, B59, № 3, 181—189 (англ.)

На основании анализа литературных данных и собственных эксперим. и термодинамич. расчетов автор приходит к следующим основным выводам. Неорганич. Fe речных илов (РИ) обычно находится в форме окиси или закись-окиси. Эти соединения практически нерастворимы. $Fe^{2+}$ может встречаться только когда pH среды оказывается $\leqslant 6,8$. Предполагается, что в РИ встречаются следующие биогенные сульфиды Fe: гидротроилит, дисульфогидрид железа, сульфомагнетит и пирит. Марказит в РИ отсутствует. Не установлено также наличие пиритинов и сульфидов 3-валентного железа. Автор считает также, что ни $Fe_3S_4$ (сульфид закись-окиси) или FeS (мельниковит) не встречаются в природных условиях. Часть V см. РЖХимБх, 1957, 15268. С. Тукачинский

32101. **Исследование наличия радия в отлагаемых минеральными водами осадках. Часть II.** Атанасиу (Cercetări în legătură cu prezenţa radiului în sedimentele depuse de apele minerale. II. Atanasiu G.), Bul. ştiinţ. Acad. RPR. Sec. mat. şi fiz., 1957, 9, № 1, 145—158 (рум.; рез. русск., франц.)

Обогащение радием отлагаемых минер. водами осадков объясняется тем, что дождевые воды растворяют карбонаты Ca и Mg. Эти туфы содержат только Ra и продукты его распада. U отсутствует; эта особенность использована для определения возраста туфов (напр. возраст одного ~8270 лет). Некоторые туфы нерадиоактивны по возрасту. Повышенная радиоактивность некоторых туфов объясняется тем, что вода до выхода проходит через туфы с повышенной конц-ией Ra. Часть I см. РЖХим, 1955, 26048.

М. Яншина

32102. **Емкость обмена катионов донных отложений северо-западной части Тихого океана.** Зайцева Е. Д., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 5, 1106—1109

Определение емкости обмена катионов производилось методом Б. П. Никольского (Современные методы исследования физ.-хим. свойств почвы. 1948, 4, вып. 3) после удаления карбонатов действием 0,2 н. HCl, причем ранее было установлено, что такая обработка на величину емкости обмена не влияет. После удаления карбонатов осадки насыщали 0,1 н. $BaCl_2$, забуференным малеиновым ангидридом и $Ba(OH)_2$ при pH 6,8. Избыток р-ра вымывали дистил. водой и 80% спиртом. Обменный Ba вытесняли 1 н. р-ром $NH_4Cl$ и определяли весовым методом. Емкость обмена всего осадка вычисляли по величине емкости фракции < 0,001 *мм* и ее кол-ву. Величины емкости обмена катионов осадка в целом колеблются 12,8—29,6 *мг-экв* на 100 *г* и зависят от содержания фракции < 0,001 *мм*. Емкость обмена фракции < 0,001 *мм*, выделенной из осадков, колеблется (в *мг-экв* на 100 *г*): для Охотского моря 44,6—59,4, Тихого океана 42,2—58,2, Берингова моря 49,7 и Японского 40,9—48,7. Сопоставляя полученные емкости глинистых фракций морских осадков с известными емкостями глинистых минералов, автор пришел к выводу о преобладании в осадках дальневосточных морей и Тихого океана минералов группы гидрослюд. Минералогич. состав глинистых фракций всех исследованных осадков однообразен в силу сходства условий осадкообразования. Малые кол-ва органич. в-в в осадках на величину емкости обмена не влияют. О. Шишкина

32103. **Об особенностях химического состава почвенно-грунтовых вод поймы и определяющих его факторах.** Тюрюканов А. Н., Почвоведение, 1957, № 9, 79—88 (рез. англ.)

При исследовании сезонных изменений хим. состава почвенно-грунтовых (ПГ) вод в нижнем течении р. Москвы в различных типах почв установлено, что наибольшие конц-ии ряда элементов в водах бывают во время паводков. Данные анализов для супесчаных почв I надпойменной террасы (*мг экв/л*): Ca 2,33; $Fe^{2+}$ 1,04; Na + K 1,21; $SO_4$ 5,0; растворенный $O_2$ (*мг/л*) 9,7. В иловом р-ре луговых почв $Fe^{2+}$ 7,85, в отдельных случаях до 29,0; CaO 20,2; Mg 5,5; $NH_4$ до 8,6. Повышенное содержание Mg, Ca, $Fe^{2+}$ и аммония связано с повышенной биологич. активностью илов в этот период. Кол-во этих элементов летом и осенью резко снижается. Отмечено, что в период прохождения иловой стадии происходит окисление сульфидных форм хим. и биологич. путем (при pH 7 и Eh 200 *мв*) до сульфатов; повышенная интенсивность этого процесса также приурочена к весеннему периоду. Наблюдения показали, что в ПГ водах дерново-луговой почвы по сравнению с водами луговой почвы pH имеет более низкие значения: 6,0—6,4 и соответственно 6,7—7,0, а Eh — более высокие: 310—360 и соответственно 190—278. Содержание растворенного $O_2$ большой абс. величины (6,8—8,25 *мг/л*) достигает в ПГ водах надпойменных песчаных террас; pH этих вод 5,2—5,5; Eh более 385. В местах контакта террасы и поймы, характеризующейся развитием болотной растительности, кол-во $O_2$ резко снижается: 0,1—0,2 *мг/л*. Для прирусловой и центральной поймы кол-во $O_2$ достигает 3,0 *мг/л*; pH 6,1—6,4; Eh 320—350. Л. Флерова

32104. **Влияние гидрофлоры на химический режим кубанских дельтовых лиманов.** Бишев Л. Л., Тр. Рыбоводно-биол. лабор. Азчергосрыбвода, 1957, вып. 2, 53—68

Работы производились в лиманах Жестерской и отчасти Черноерковско-Сладковской группы. В зоне тростниковых зарослей дно заболочено, разложение отмершей растительности происходит в анаэробных условиях (наличие $CH_4$); в воде имеется резкая вертикальная кислородная стратификация. В эту зону рыба избегает заходить, вероятно вследствие присутствия в воде токсич. продуктов разложения тростника. В береговой окраине, где происходит нерест судака, гидрохим. условия лучше, но при ветрах со стороны тростника поступающая из зарослей вода может вызвать гибель икры, личинок и даже замор взрослой рыбы в некоторых частях лиманов. Частичной борьбой с этим явлением должно быть ежегодное осенне-зимнее снижение горизонтов воды, при котором органич. в-ва в грунтах будут быстро окисляться. В зоне подводной растительности в зарослях роголистника хим. режим почти не отличается от режима тростниковых зарослей, но в зарослях рдестов кислородная стратификация почти не выражена и рыба охотно заходит сюда в дневные часы. Установлены миграции рыб в дневные часы в заросли, в ночные часы — в открытую часть лиманов. Заращенность до 60% акватории лиманов допустима. В. Коншин

32105. **Соленость грунтовых растворов Охотского моря.** Бруевич С. В., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 2, 387—390

Приведены данные горизонтального и вертикального распределения хлорности (Cl *г/кг*) вод, пропитывающих морские осадки. Для Охотского и Берингова морей отмечается аномалия хлорностей, заключающаяся в том, что на преобладающей части центрального района моря Cl грунтового р-ра (ГР) меньше Cl придонных морских вод. Это явление связано с усилением процессов вымораживания вод, обусловленных экстремально суровыми зимами 1943—1949 гг. Нормальные случаи, т. е. превышение Cl ГР над Cl придонных вод, наблюдались в заливе Шелехова. Вертикальное распределение Cl, наблюдаемое в монолитах длиной 18—27 *м*, позволило установить более высокие величины Cl (от нескольких десятых до 1%) по сравнению с современными водами. Это повышение Cl осадков Охотского моря в геологич. прошлом связано с физико-географич. условиями самого моря, т. е. осолонением в результате более сурового климата и резко выраженного процесса зимнего вымораживания вод. О. Шишкина

32106. **О гидрохимических особенностях прибрежной зоны восточного Мурмана. Черновская Е. Н.**, Тр. Мурманской биол. ст., 1957, 3, 33—52

Проведены гидрохим. наблюдения на 26 станциях в 20-мильной полосе между о. Кильдин и мысом Св. Нос. Установлено, что изменения содержания P, N, $O_2$ и pH по сезонам такие же, как и для всего Баренцова моря; наблюдаемые отклонения связаны со спецификой прибрежной зоны. Результаты измерений представлены в таблицах. Солевой режим однообразен, соленость (в ‰) 34, на глубинах достигает 34,6—34,8, весной и летом за счет разбавления пресных вод наблюдается уменьшение солености иногда до 30. Л. Флерова

32107. **Конкреции сульфида железа в отложениях Черного моря. Волков И. И., Остроумов Э. А.**, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 4, 645—648

Исследованы конкреции, находящиеся в виде включений в колонке грунта, взятого из донных отложений Черного моря близ мыса Кодор. Анализ произведен по схеме Э. А. Остроумова (РЖХим, 1954, 25126). Результаты анализа показывают, что конкреции состоят в основном из FeS, содержащего значительные кол-ва $FeS_2$, разлагаемого HCl (очевидно, мельниковит), и небольшие кол-ва пирита (марказит); можно предполагать, что конкреции являются переходной формой превращения гидротроилита в пирит. Т. Попова

32108. **Опыт круглогодичного использования такырных вод в пустыне Бетпак-Дале. Константинов Б. В.**, Тр. Бетпак-Далинск. комплексн. опытн. ст. животноводства. Алма-Ата, Казахск. гос. изд-во, 1957, 83—98

Такырные воды бассейнов закрытого и открытого типов (гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые, щелочные (pH 8), мутные, без запаха, с т-рой 12—24° и минерализацией 1—3,5 *г/л*) могут быть использованы для водопоя скота. Качество их меняется в зависимости от времени года. Летом вследствие испарения в водах увеличивается содержание хлоридов, сульфатов, бикарбонатов, щел. и щел.-зем. солей. Для того чтобы вода была пригодна для питья, необходимо скоагулировать большое кол-во взвешенных глинистых частиц и провести ее обеззараживание путем хлорирования. В качестве коагулянта используется сернокислый алюминий (125 *мг/л*), а для дезинфекции — хлорная известь (5 *мг/л*). В. Кононов

32109. **Гидрохимические условия реки Моравицы и ее притоков Подольского и Черного ручьев. Вострчил** (Hydrochemické poměry řeky Moravice a jejích přítoku Podolského a Černého potoka. Vostrčil J.), Sbor. Vysoké školy zeměd. a lesn. Brně, 1957, A, № 1, 15—31 (чешск.; рез. русск., нем.)

Проведенные исследования в период с мая 1953 г. по ноябрь 1954 г. реки Моравицы показали (данные 8 таблиц), что до впадения в нее Подольского ручья, качество ее воды хорошее: pH 6,25—7,15; содержание (в *мг/л*): $NH_3$ 0,1; $NO_2$ 0,02—0,03; $NO_3$ 0,3—4,5; Cl 4,5—13,6; $SO_4$ 6,2—14,4; окисляемость (*мг/л* $O_2$) 8,9—12,8; после впадения в нее притоков — ручьев Черного и Подольского — качество воды ухудшается, так как эти ручьи протекают через промышленные города. Хим. анализы воды Черного ручья: pH 6,6—7,7; $NH_3^-$ 0,1—1,8; $NO_2^-$ 0,11—0,48; $NO_3$ 1,0—23,0; Cl 10,0—52,0; $SO_4^{2-}$ 11,9—34,9; $O_2$ 7,3—11,0. Хим. анализы воды Подольского ручья: pH 5,85—7,3; $NH_3^-$ 0,1—1,2; $NO_2$ до 0,1; $NO_3$ до 13,8; $Cl^-$ 2,9—17,3; $SO_4^{2-}$ 10,3—17,3; $O_2$ 7,9—12,4. Л. Флерова

32110. **Зимний гидрохимический режим р. Волги в районе г. Куйбышева. Зимина О. Н., Колосова Нат. Н., Стяжкина Е. Г., Колосова Н. Н.**, Тр. Куйбышевск. мед. ин-та, 1957, 7, 22—27

В воде р. Волги на створе у Поляны им. Фрунзе в зимний период 1951—1955 гг. содержание (в *мг/л*) $O_2$ после ледостава 7,0—14 (64,6—95,9% насыщения), к концу марта 4,4—4,8; в подледный период содержание $CO_2$ 3,6—18,5; окисляемость 8,1—14,5, N/$NO_3$ 0,16—0,37, N/$NH_4$ 0,008—0,065. К концу подледного периода окисляемость, нитратный и аммонийный азот несколько снижаются; для органич. азота к концу подледного периода в 1952 г. наблюдалось понижение, в 1953 г. — повышение содержания биогенных элементов. В. Коншин

32111. **Гидробиологическая и гидрохимическая характеристика озер Орлово, Бестолкового и Ерыклы. Колосова Н. Н.**, Тр. Куйбышевск. мед. ин-та, 1957, 7, 86—100

Исследованные озера расположены на 2-й надпойменной террасе в Приволжском районе Куйбышевской обл. и имеют максим. глубину в межень до 2,15 *м*. В летние штилевые дни в озерах наблюдается разность т-р поверхностного и придонного слоев до 7°. Летом $O_2$ 112—255% насыщения днем и 44,9—51,8% насыщения ночью, $CO_2$ отсутствует; в подледный период $O_2$ 1,9—11,1% насыщения, pH 7,6—8,9; содержится (в *мг/л*): $CO_2$ ~51,5, органич. N 1,6—9,8, аммонийного N 0,1—1,5, нитритов и нитратов незначительное кол-во. Растворенного минер. P в подледный период 0,036—0,065 *мг/л* в оз. Орлово и Ерыклы и 0,142—0,192 в оз. Бестолковом, растворенного органич. P 0,29—0,40 *мг/л*. $Fe^{2+}$ в подледный период 0,05—0,06 *мг/л*. $Fe^{3+}$ в верхних слоях воды в период летней стагнации 0,05—0,23 *мг/л*, $SiO_2$ 2,0—16,3 *мг/л*. Общая минерализация 0,22—1,02 *г/л*, жесткость 2,47—8,44 *мг-экв/л*, щел. металлов в подледный период 41—46% от суммы катионов в *мг*, в паводок 1947 г. 23—24%. В. Коншин

32112. **К вопросу о формировании вод андезито-базальтовых лав Армении. Аветисян В. А.** В сб.: Вопр. геол. и гидрогеол. АрмССР. Ереван, АН АрмССР, 1956, 191—195

Отмечено, что часть вод андезито-базальтовых лав (АБЛ) имеет региональное распространение. Воды хлоркальциевого и хлормагниевого типов с незначительной минерализацией (0,8—17 *мг/л*) и отсутствием $SO_4^{2-}$. Эти воды обычно тяготеют к возвышенным участкам водораздела, покрытым АБЛ. Существующие понятия о происхождении природных хлоркальциевых вод не объясняют генезис таких вод в обстановке АБЛ. Делается предположение, что в обстановке АБЛ формирование малосульфатных и бессульфатных вод хлоркальциевого и хлормагниевого типов происходит за счет выщелачивания щел.-зем. полевошпатовых составляющих андезито-базальтовых пород. А. Фихман

32113. **К вопросу формирования подземных вод гидрокарбонатнонатриевого типа (на примере Ферганской депрессии). Равикович Е. А.,** Геол. нефти, 1957, № 4, 50—55

Описываются факторы, влияющие на химизм образования вод исследуемого района. I. Процессы десульфатизации при контакте с нефтью и газом. Хим. анализы вод: гидрокарбонатнонатриевого типа (ГКНТ): pH 8,0—8,4; $r$Na/$r$Cl 1,08—2,39; минерализация (М) (*мг/л*) 2,8—8,2; $H_2S$ 2,0—188,8; хлоркальциевого типа (ХКТ): pH 7,8—8,4; $r$Na/$r$Cl 0,5—0,69; М 15,4—68,7; $H_2S$ 4,05—2592,2; сульфатнонатриевого типа: pH 8,4; $r$Na/$r$Cl 1,08—4,6; М 4,0; $H_2S$ 51,4—57,8. II. Процессы выщелачивания K—Na полевых шпатов: pH 7,6—8,4; $r$Na/$r$Cl 1,59—2,87; М 0,65—1,13. III. По мнению автора, на ряде хим. анализов воды сказывается воздействие выщелачивания цемента в буровых скважинах: ГКНТ pH 8,4; $r$Na/$r$Cl 1,37—8,41; М 1,2—4,3; резко увеличены $r$Ca/$r$Mg 13,18—54,1; ХКТ pH > 8,4; $r$Na/$r$Cl 0,79—0,86; $r$Ca/$r$Mg 15,51—51,2; М 12,7—180,4. Л. Флерова

32114. **О гидрогеологических скважинах в Рисе, ФРГ. Натан** (Wasserbohrungen im Ries. Nathan Hans), Geol. Jahrb., 1957, **74,** 135—145 (нем.)

Описано 5 буровых скважин, приведены их подробные геологич. разрезы. I. Валлерштайн: отмечены 2 водоносных горизонта (ВГ), статич. уровень (СУ) 5 *м* абс. и 15,3 *м* абс. Для 2-го ВГ дебит 8 *л/сек* при понижении (П) 14,7 *м* и 5 *л/сек* при П 3,25 *м*. II. Нордлинген: ВГ с глубиной ~140 *м*, СУ 1,3 *м* от дневной поверхности, дебит 2,5 *л/сек* при П 25 *м*; т-ра воды 19°; геотермич. ступень для данной скважины 11,8—15,8; литологически ВГ представлен песками; минер. состав (в %): кварц 36; полевые шпаты 30; биотит 19; карбонаты 15. Хим. состав воды (*мг/л*): $Na^+$ 222,7, $Ca^{2+}$ 8,576; $Mg^{2+}$ 9,41; $Cl^-$ 34; $SO_4^{2-}$ 59; $HCO_3^-$ 530,7; общая минерализация 864,4. III. Нордлинтен, фабрика: дебит 0,4 *л/сек*, СУ 8,25 *м*, т-ра 17—17,5°. IV. Офтинген, скважина 2: артезианская вода с глубины 55,5; самоизлив с дебитом 20 *л/мин*, т-ра 9—10°. Л. Флерова

32115. **Физико-химическая характеристика минеральных источников районов Олеско и Красне. Горбенко Ф. П., Ковалева А. Г.** (Фізико-хімічна характеристика мінеральних джерел районів Олеско і Красне. Горбенко Ф. П., Ковальова А. Г.), Доповідіта повідомлення. Львівськ. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 33—35 (укр.)

Минеральную воду дает скважина с глубины 500 *м* (ниже зацементирована). По-видимому, вода является продуктом смешения нескольких водоносных горизонтов. Ф-ла воды с Олеско на 19/X—1955 г.: $Fe_{0,002}$, $H_2S_{0,002}$, $M_{1,4}SO^4{}_{59}HCO^3{}_{40} : Ca_{51}Na_{25}$. В сравнении с 1952 г. содержание ионов, кроме $Ca^{2+}$ и $HCO_3^-$, уменьшилось почти вдвое, а общая минерализация — с 2,14 до 1,4 *г/л*, что свидетельствует о разбавлении минер. вод пресными. Ф-ла воды с. Красне на 6/X — 1955 г.: $H_2S_{0,003}M_{(?)}SO_{77}{}^4HCO_{21}{}^3 : Ca_{42}Mg_{33}$. А. Малахов

32116. **Сернистый источник в Мальжице. Лычевская** (Źródło siarczane w Malżycach. Łyczewska Janina), Przegl. geol., 1957, **5,** № 9, 431 (польск.)

В деревне Мальжице около Буска (южная Польша) обнаружен сернистый источник. Состав в *мг/л*: общая жесткость 1632 $CaCO_3$ (91,4 нем. град.), щелочность 310 $CaCO_3$, $Cl^-$ 81,7, $NH_3$ 1,60; $NO_2^-$ и $NO_3^-$ отсутствуют, $SO_4^{2-}$ 1540,2, сухой остаток 2874, $H_2S$ количественно не определялся. Н. Лобанов

32117. **Исследование степени концентрации радона, радия и урана в минеральных водах и в известковых туфах Сынджорза-Бэй (Клужская область). Сабо, Шоо** (Studiul concentrării în radon, radiu şi uraniu a apelor minerale şi a tufurilor calcaroase de la Sîngeorz — Băi (regiunea Cluj). Szabó A., Soo A.), Bul. ştiinţ. Acad. RPR. Sec. mat. şi fiz., 1957, **9,** № 1, 159—163 (рум.; рез. русск., франц.)

Приводятся результаты измерений конц-ии Rn в углекислых водах курорта Сынджорза-Бэй (от 0,63 до 29,9 ед. махе); за последние 30 лет содержание Rn заметно не изменилось. Содержание металлич. Ra в водах составляет $8—20 \cdot 10^{-12}$ *г/л*, а в отложенных ими известковых туфах $12—15 \cdot 10^{-12}$ *г/л*. Ни воды, ни туфы не содержат U в кол-вах, поддающихся определению. В. Юдина

32118. **Йодобромные воды Челекена. Кравчинский З. Я.,** Изв. АН ТуркмССР, 1957, № 5, 126—128

Дана краткая характеристика 10 водоносных горизонтов верхней красноцветной толщи с описанием литологич. состава, мощности горизонтов, физ.-мех. свойств: пористости, водонасыщенности, проницаемости, а также дебита скважин. Приведены данные по хим. составу вод: минерализация (в °Bé) колеблется в пределах 19—22, щелочность (в *мг-экв/л*) 0,2—0,9, содержание (в *мг/л*) J 24,3—32,9; Br 280—550. Т-ра воды 48—73°. Л. Матвеева

32119. **Подземные воды Вологодской области. Лебедев В. В.,** Тр. научн. конференции по изуч. Вологодск. обл. Вологда, 1956, 84—113

Приведены данные по геологич. условиям, дебиту, хим. составу и загрязненности различных водоносных горизонтов области. Приводятся краткие анализы соленых вод из скважин в г. Вологде и деревне Новое и указано их большое бальнеологич. значение, необходимость открыть на их базе водолечебницы. М. Яншина

32120. **О новом бурении на термальную воду у города Цурцах, кантон Ааргау [северная Швейцария]. Кадиш** (Über die Wiedererbohrung der Therme von Zurzach (Kt. Argau). Cadisch Joos), Eclogae geol. helv., 1956, **49,** № 2, 313—316 (нем.)

Приведены результаты геологич., термометрич. и хим. исследований при последнем бурении у источника термальных вод. Т-ра воды на глубине ~1000 *м* +40°. Хим. состав (в *мг/л*): $Na^+$ 287,0; $K^+$ 7,23; $Ca^{2+}$ 20,55; $Mg^{2+}$ 0,66; $Fe^{2+}$ 0,56; $Cl^-$ 136,9; $SO_4^{2-}$ 276,2; $HCO_3^-$ 251,4; общая минерализация 1003,4. Сообщена история исследования источника. Библ. 11 назв. Т. Ионас

32121. **К вопросу геохимии бора соляных водоемов Крыма. Понизовский А. М., Мелешко Е. П.,** Геохимия, 1957, № 7, 642—644

На примере соляных водоемов Крыма авторы изучали накопление B при концентрировании морской воды в природных условиях и его содержание в рассолах озер II класса. Объектами служили рассолы Сиваша (морского типа), Перекопских озер (II класса), воды Азовского моря (у мыса Зюк), Черного моря (у Гурзуфа и Ялты) и рапа Чокракского озера. По мере концентрирования морской воды в Сиваше абс. содержание B (в %) постепенно увеличивается от $12,96 \cdot 10^{-4}$, при солености 9,039, до $24,52 \cdot 10^{-4}$, при солености 17,01 (в Восточном Сиваше), и до $35,34 \cdot 10^{-4}$, при солености 23,60, (в Западном Сиваше). В садочном бассейне (после садки NaCl), содержание B $76,74 \cdot 10^{-4}$, при солености 28,25. В воде Азовского моря — $1,70 \cdot 10^{-4}$, при солености 1,08, Черного — $2,26—2,76 \cdot 10^{-4}$, при солености 1,806—1,824. Отношение $B \cdot 10^4/Cl$ в рассолах Сиваша (2,60—2,86) практически такое же, как и в водах океана и морей (2,5—2,7). В упомянутых рассолах и водах B находится в форме борной к-ты и иона $H_2BO_3$. Перекопские озера (Старое, Красное, Керлеутское), соленакопление в которых идет за счет выщелачивания глинистых толщ материка, характеризуются пониженной конц-ией B, абс. содержание которого в 3—5 раз ниже,

чем в рапе Сиваша равной конц-ии, что авторы объясняют отсутствием связи их с морем. Высокая конц-ия B в Чокракском озере (76,3—81,3$\cdot 10^{-4}$, примерно в 8 раз больше, чем в рассолах Перекопских озер той же конц-ии) связывается с грязевыми сопками Керченского п-ва. Л. Балашов

32122. **О хлорбромном коэффициенте подземных вод.** **Кротова В. А.**, Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1956, вып. 95, 254—265

На основе материалов изучения химизма глубинных вод нефтеносных районов СССР и, в частности, Волго-Уральской нефтеносной провинции намечается ряд закономерностей в изменении величины хлорбромного коэф. (ХБК) в водах платформенных структур. Чем больше глубина залегания водоносного горизонта, лучше условия закрытости включающей его структуры, чем древнее этот горизонт, т. е. чем больше был период концентрирования в водах солей, тем больше конц-ия в водах Br и меньше величина ХБК. При рассмотрении раскрытых структур следует учитывать, что наличие на небольших глубинах вод с низким значением ХБК говорит о наличии путей вертикальной миграции, дающих возможность внедрения вод по трещинам из нижележащих горизонтов. В условиях определенной глубины литолого-фациальный характер пород не оказывает влияния на величину ХБК; по площади водоносного горизонта уменьшение величины ХБК в водах данного стратиграфич. комплекса пород происходит в сторону погружения последнего на большие глубины. В платформенных условиях Волго-Уральской провинции на глубинах $> 1000$—1500 *м* повсеместно распространены воды со значением ХБК $< 300$, а на глубинах $< 1000$—1500 *м* — со значением $> 300$, при этом для верхней перми наиболее характерны значения ХБК от нескольких тысяч до 1300, для нижней перми — от 1450 до 500, для карбона 500—200, для девона $< 300$. Процессы накопления в водах хлоридов Ca и Br связаны между собой, поэтому низким значениям ХБК всегда соответствуют низкие величины отношения Na : Cl, отражающего степень обогащения воды хлоридами Ca. Графич. построение зависимости ХБК от глубины играет значительную роль при установлении общих гидрохим. закономерностей, при выяснении преобладающих направлений миграции вод в отдельных районах и выявлении гидрохим. аномалий. Л. Листова

32123. **Методы количественного определения серы в отечественных лечебных водах при совместном присутствии в различных соединениях. Лоренц** (A hazai gyógyvizeinkben egymás mellett különféle kötésben jelenlevő kén mennyiségi meghatározásának módszerei. **Lorenz Judit**), Hidrol. közlöny, 1957, 37, № 1, 69—73 (венг.; рез. русск., нем.)

В лечебных водах S обнаружена в виде ряда соединений, находящихся в динамич. равновесии. Автор разработал метод определения указанных совместно присутствующих соединений, используя для этого отдельные известные способы. Активная сера ($S^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ и CoS) определяется йодометрически по Шулеку-Рожа (Schulek, Rózsa, Hidrol., közlöny, 1947, 17, 8). Йодометрич. титрование основано на том, что $S^{2-}$ окисляется йодом до S, а тиосульфат до тетратионата. В щел. среде сероокись углерода гидролизуется в $H_2S$. В присутствии борной к-ты сульфиды разлагаются, образующийся $H_2S$ удаляют кипячением и определяют оставшийся тиосульфат. Колл. S определяется бромцианистым методом: цианиды щел. металлов с серой переводятся в роданиды. При кипячении с борной к-той цианиды и сульфиды щел. металлов разлагаются, а оставшийся роданид может быть переведен бромной водой в бромистый циан, определяющийся йодометрически. Приводятся результаты анализа источника Уйкут (Венгрия). И. Криштофори

32124. **Определение органических веществ в некоторых минеральных источниках Прикарпатья разными методами окисления. Борода Т. А., Горбенко Ф. П.** (Визначення органічних речовин в деяких мінеральних джерелах Прикарпаття різними методами окислення. **Борода Т. А., Горбенко Ф. П.**), Доповіді та повідомлення. Львівськ. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 26—30 (укр.)

Изучалась окисляемость воды 16 источников с минерализацией 0,7—300 *г/л* и с содержанием $Cl^-$ от очень малых кол-в до 189,36 *г/л*. Определение велось по Кубелю — Тиману (окисление 0,01 н. р-ром $KMnO_4$ в строго определенных условиях) и сжиганием хромовой смесью. Метод Кубеля показал значительно меньшую окисляемость (7,2—52,7%) по отношению окисляемости, найденной хромовым методом. С увеличением минерализации хромовый метод дает повышенные показатели окисляемости, что может быть объяснено окислением некоторых минер. в-в природных вод. Хромовый метод можно рекомендовать только для маломинерализованных вод. Необходима разработка более эффективных методов. А. Малахов

---

32125 К. **Минералогические факты и проблемы** (Mineral facts and problems. (Bull. Bur. Mines, № 556). Washington, U. S. Govt Printing Office, 1956, 1042 pp., ill., 5.75 doll.) (англ.)

32126 К. **Уран. Элементарный справочник для разведки природных радиоактивных веществ. Цуффарди** (L'uranio. Che cos' e. Dov'e. Come lo si cerca. Guida elementare alla prospezione delle sostanze radioattive naturali. **Zuffardi Piero**. Milano, U. Hoepli, 1956, xvi, 219 p., ill., 1500 L.) (итал.)

---

**См. также:** Физ. и хим. методы анализа минералов 32171, 32188. Радиоактивность 31619. Структура, состав и св-ва минералов 31512, 31588, 31591, 31594, 31598, 31619, 33203. Состав и св-ва руд, почв, природных вод и углей 32123, 32124, 32181, 32188, 32193, 33731. Распределение элементов в природных объектах 11856Бх. Микроэлементы и минералы в живых организмах 11855Бх, 11863Бх. Синтез минералов 31577, 31908, 33219.

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

32127. **Химический анализ и приборы. Муто** (Muto Giichi), Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1957, 7, № 7, 367—371 (японск.)

32128. **Применение экстракции органическими растворителями в химическом анализе. Алимарин И. П., Полянский В. Н.**, Научн. тр. Моск. полигр. ин-т, 1957, сб. 5-6, 229—294

Обзор. Библ. 516 назв. А. Бусев

32129. **Вычисление кривых титрования. Баркхёйсен** (Berekening van titratiecurven. **Barkhuysen F. H. Ch.**), Chem. weekbl., 1957, 53, № 44, 590—596 (гол.)

Приведены способы вычислений кривых титрования многоосновных к-т сильными и слабыми основаниями.

Рассмотрен также вопрос титрования смеси многоосновных к-т и вычисления констант диссоциации из кривых титрования. Н. Туркевич

32130. **Автоматическое титрование. Шрёдер** (Automatisk titrering. Schrøder Sv.), Nord. mejeritidsskr., 1957, 23, № 5, 77—78 (датск.)

32131. **Сквалан — стандартное вещество. Сакс, Стросс** (Squalane: a standard. Sax Karl J., Stross Fred H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1700—1702 (англ.)

Благодаря своему ветвистому строению и ряду диастереомеров сквалан $C_{30}H_{62}$ (мол. в. 422,80) является одним из немногих легко получаемых с высокой воспроизводимостью свойств, устойчивых жидких углеводородов для области мол. весов, близких к его мол. весу. По своим физ. свойствам $C_{30}H_{62}$ является хорошим, а во многих случаях превосходным стандартным и калибровочным в-вом для определения мол. весов, вязкости, показателя преломления, С и Н методом сожжения, а также как стационарная жидкая фаза в газо-жидкостной хроматографии. Сквалан нелетуч, не адсорбирует паров $H_2O$ из воздуха и не имеет тенденции к неполному сгоранию: $n^{20}D = 1{,}4516 \pm 0{,}0001$, $d_4^{20} = 0{,}80785 \pm 0{,}00003$ *г/мл*, вязкость при 100° F (37,8° C) и 210° F (98,9° C) равна $20{,}48 \pm 0{,}02$ и $4{,}197 \pm 0{,}004$ *сст* соответственно. Сквалан легко получается. Приведена методика. А. Горюнов

32132. **Физико-химический анализ состава осадков. Ахмедли, Эфендиев** (Чөкүнтү тәркибинин физики-кимјәви анализи. Әһмәдли М. Г., Эфәндиев Ч. А.), Элми асәрләр. Азәрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1957, № 3, 25—41 (азерб.; рез. русск.)

Исследованы 3 разреза системы $BaCl_2 - Na_2SO_4 - H_2O$ методом Остромысленского; менялись конц-ия р-ра, т-ра и время отстаивания осадков. Определение состава осадка по всем трем разрезам показало, что во всех случаях $Ba^{2+} : SO_4^{2-} = 1:1$. Анализ длится ~2 час. и по точности не уступает весовому анализу. А. Золотаревский

32133. **Определение произведений растворимости оксихинолятов галлия, индия и таллия. Пятницкий И. В., Костышина А. П.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 599—601

С целью разработки оптимальных условий разделения металлов посредством осаждения оксихинолином изучена растворимость оксихинолятов Ga, In и Tl в ацетатных буферных р-рах с различными значениями pH и в уксуснокислых р-рах оксихинолина. Из эксперим. данных вычислены величины произведений растворимости, равные для Ga $8{,}7 \cdot 10^{-33}$, для In $4{,}6 \cdot 10^{-32}$ и для Tl $4 \cdot 10^{-33}$. А. Золотаревский

32134. **Влияние бромида при броматометрических титрованиях. Цёльнер, Варга** (Beeinflussung der Bromatometrie durch die Menge der Bromide. Zöllner E., Varga E.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 1, 1—13 (нем.; рез. англ., русск.)

Исследовано влияние бромида (I) на результаты определения различных органич. соединений броматометрич. методом. Установлено, что присутствие I (независимо от типа сопутствующего катиона) часто заметно влияет на ход р-ции (бромирование, окисление, замещение или присоединение) особенно в случае соединений, содержащих способный к окислению атом S, вызывая заниженные результаты. Степень занижения результатов зависит от типа органич. соединения и абс. кол-ва присутствующего I, но всегда приближается к некоторой определенной предельной величине (напр., 85,21% у базетерина, 52,90% у метионина при 5,0 *г* KBr), хотя избыток I вообще дает заниженные результаты, независимо от изменения других влияющих на р-цию факторов, таких как т-ра, избыток бромата и т. п. Для получения оптимальных результатов следует строго придерживаться рекомендуемых по прописи кол-в I (0,15—0,50 *г* KBr). А. Горюнов

32135. **Использование кривых застывания и плавления для вычисления степени чистоты с помощью механического счетного устройства. Киниц** (Auswertung von Erstarrungs- und Schmelzkurven zur Berechnung des Reinheitsgrades mittels Maschinenlochkarten. Kienitz Hermann), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 1, 43—48 (нем.; рез. англ., франц.)

Функция т-ры застывания соответственно т. пл. 2-фазной системы жидкость — твердое в-во, зависящая от времени, в условиях термич. равновесия при постоянстве коэф. теплоотдачи (теплоподвода) является показательной функцией, графически довольно хорошо представляющейся гиперболич. кривой (ГК). ГК т-ра — время наносились на график самозаписывающим приспособлением с чувствительностью 0,01%. Из полученных ГК определяют константы гиперболич. функции (ГФ): $T = T_f - b/(1 - cZ)$, где $T$ и $Z$ — переменные значения т-ры и времени, $T_f$ — ТЗ совершенно чистого в-ва, $b$ и $c$ — постоянные, определяющие форму ГК. С помощью найденных ГФ рассчитывают ТЗ (т. пл.) данного в-ва в момент, когда первый (или соответственно последний) кристаллик вступает в равновесие с жидкой фазой, а также степень чистоты исследуемого в-ва. Геометрич. и аналитич. методы определения констант ГФ по трем точкам (Glasgow A. R. и др., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1945, 35, 355; Kienitz, J. Res. Nat. Bur. Standards, 1945, 35, 812) имеют тот недостаток, что выбор этих трех точек весьма затруднителен, так как не все участки ГК являются одинаково полноценными. Во избежание этого недостатка константы ГФ определяют из большого числа пар значений т-ры и времени (~10), и если сумма квадратов отклонений экспериментально найденных т-р от рассчитанных из ГФ будет минимальной, то применение найденной ГФ обеспечивает получение точных результатов. Многочисленные расчеты вследствие их большой трудоемкости выполнялись с помощью механич. электронно-счетного устройства. А. Немодрук

32136. **Трибутилфосфат. Киба** (TBP (Tributyl phosphate). Kiba Toshiyasu), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 9, 597—603 (японск.)

Обзор. А. Бусев

32137. **Термическое разложение внутрикомплексных соединений редкоземельных металлов с 5,7-дигалогено-8-оксихинолином. Уэндландт** (The thermal decomposition of the 5,7-dihalo-8-quinolinol rare earth metal chelates. Wendlandt Wesley W.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 4, 428—433 (франц.)

Описаны результаты термогравиметрич. изучения внутрикомплексных соединений La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y с производными оксихинолина (I): 5,7-дихлор- (II), 5,7-дибром- (III), 5,7-дийод- и 2-метил-8-оксихинолином (V). Исследование велось на термовесах при скорости повышения т-ры 4,5° в минуту и максимально достигаемой т-ре 900°. Установлено, что разложение комплексов начинается в пределах 65—125°; термич. устойчивость комплексов уменьшается в следующей последовательности: I ⩾ II ⩾ IV > III > V. Устойчивость комплексов редкоземельных элементов в зависимости от элемента изменяется следующим образом: La > Ce > Pr > Nd > Sm > Y (во всех случаях, кроме III и IV, для которых более устойчивы комплексы с Y, чем с Sm). Полное превращение комплексов в окислы происходит в температурном интервале 395—805° в следующем порядке: III > I > II > V > IV. Наиболее высокой т-рой превращения комплекса в окисел характеризуются соединения La, наиболее низкой — соединение Ce. Р. Моторкина

**32138. Применение комплексонов. Доманж** (Utilisation des complexons. Domange L.), Ann. falsific. et fraudes, 1957, 50, № 581—582, 229—239 (франц.)

Обзор. А. Бусев

**32139. Комплексометрическое титрование (хелатометрия). XXV. Ксиленоловый оранжевый в качестве нового специфического индикатора. Кёрбль, Пршибил, Эмр** (Komplexometrische Titrationen (Chelatometrie). XXV. Xylenolorange als neuer spezifischer Indikator. Körbl J., Přibil R., Emr A.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 3, 961—966 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 44807.

**32140. Новые кислотно-щелочные индикаторы для малых значений pH. Кузнецов В. И., Кошелева Г. Н.**, Кагаку когё сирё, Chem. Engr's Digest, 1957, 25, № 2, 75—76 (японск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 71908.

**32141. О некоторых вопросах техники полярографического анализа. Лях А. И.,** Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та цветн. мет., 1956, № 1, 175—180

Практические указания относительно работы с полярографами для обеспечения достаточной точности и воспроизводимости анализов. В. Анохин

**32142. Замечания к работам М. Сваха «О применении пирокатехинсульфофталеина в фотометрическом анализе. I, II и III». Малат, Сук** (Bemerkungen zu den Arbeiten von M. Svach: über die Anwendung des Brenzcatechinsulfonphtaleins in der kolorimetrischen Analyse I, II und III. Malát M., Suk V.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 3, 1055—1057 (нем.; рез. русск.)

К РЖХим, 1957, 77304.

**32143. Применение комплексометрии в сочетании с применением ионообменных смол. Вюнш** (Kombinované použití chelatometrie a měničů iontů. Předběžné sdělení. Wünsch Luděk), Chem. listy, 1957, 51, № 2, 376—378 (чешск.);Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1339—1341 (нем.; рез. русск.)

Избирательное разделение катионов путем их вымывания из хроматографич. колонки при помощи комплексообразующих реактивов весьма эффективно, однако аналитич. обработка сильно разб. элюата затруднительна. Новый прием заключается в избирательном вымывании катионов при помощи титрованных р-ров этилендиаминтетрауксусной к-ты или реактива Хента, иногда в сочетании с другими комплексообразующими реактивами, и в обратном титровании элюата обычными комплексометрич. методами. Высокая избирательность для определенного катиона или для группы катионов может быть достигнута путем применения соответствующего элюента. В качестве примера приведено отделение Ca от Mg. При разделении более сложных смесей катионов применяют избирательное вымывание при помощи комплексонов с разным pH или же вымывание катионов при помощи избирательных комплексообразующих реактивов, напр., триэтаноламин (разделение Sc, Al), яблочная к-та (отделение Sc от Ca, Mg, Ba, Sr и других катионов), тирон (отделение Fe, Ti, Al от Ca, Mg) и цианид. K. Mayer

**32144. Обнаружение хроматографических пятен на бумаге. Сент-Дрёрдьи** (Detection of chromatographic spots in paper. Szent-Györgyi Albert), Science, 1957, 126, № 3277, 751 (англ.)

При отсутствии окраски, флуоресценции или фосфоресценции при комнатной т-ре можно обнаружить многие в-ва на бумажных хроматограммах, помещая бумагу на некоторое время в жидкий азот и затем рассматривая ее в темноте в УФ-свете. Так как в этих условиях сама бумага дает слабую фосфоресценцию, то некоторые в-ва, если они подавляют последнюю, видны в виде темных пятен. Можно применять охлаждение сухим льдом, тогда бумага помещается в стеклянный цилиндр, прижимается к стенке и цилиндр заполняется измельченным льдом. Наблюдение ведется прямо через стенку цилиндра. Существенно, что при таком методе определения пятен не происходит хим. изменения разделяемых в-в. Л. Дмитренко

**32145. Количественный метод автоматического нанесения миллилитровых количеств раствора на бумажные хроматограммы. Левенбук** (Quantitative method for the automatic application of milliliter quantities onto paper chromatograms. Levenbook Leo), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1719—1720 (англ.)

В целях преодоления затруднений при нанесении на бумажные хроматограммы миллилитровых кол-в малоконцентрированных исследуемых р-ров (ИР) в виде ряда последовательных мелких порций с промежуточной сушкой бумаги, автор разработал автоматич. приспособление, позволяющее наносить на бумагу до 0,5 *мл* ИР в виде компактного пятна диам. 3—4 *мл.* ИР непрерывно подается на бумагу с малой и постоянной скоростью с помощью цельностеклянного шприца, управляемого через микрометрич. винт моторчиком Уоррена (скорость 2 об/мин) с одновременным непрерывным подсушиванием образующегося пятна струей подогретого электрич. нагревателем воздуха, направляемого под небольшим давлением (0,30—0,35 *кг/см²*) и через сопло в район нанесения пятна. Шаг микрометрич. винта равен 0,5 *мм*, объем шприца 0,5 *мл* при длине 25 *мм*. Один оборот микрометрич. винта соответствует подаче 0,01 *мл* ИР. Расход времени на нанесение на бумагу 0,5 *мл* ИР составляет 50 мин. А. Горюнов

**32146. Простой способ фотографирования хроматограмм и электрофореграмм флуоресцентных веществ. Фазелла, Бальони** (Semplice procedimento per fotografare cromatogrammi ed elettrogrammi di sostanze fluorescenti. Fasella P., Baglioni C.), Boll. Soc. ital. biol. sperim., 1955, 31, № 5, 554—557 (итал.)

Для фотографирования хроматограмм и электрофореграмм флуоресцентных в-в применяют пленки Graforeflex Ferrania, практически нечувствительные к красному свету, и Hg-лампу Филипса, тип 57202 E/70. Проявитель содержит в 1000 *мл* 1,5 *г* метола, 27 *г* безводн. $Na_2SO_3$ (I), 6 *г* гидрохинона, 42 *г* безводн. $Na_2CO_3$, 0,3 *г* KBr. Фиксаж содержит 240 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (II), 8 *г* I и 12 *мл* лед. уксусной к-ты в 1000 *мл* или 300 *г* II и 30 *г* $H_3BO_3$ в 1000 *мл*. При фотографировании пятен тиохрома, рибофлавина или соответственно витамина $B_6$ (также пиродоксаля и пиридоксамина) экспозиция составляет 10, 10 и 15 мин.; продолжительность проявления 30, 30 и 60 мин.; желатиновые фильтры (толщиной 0,2 *мм*): 2 желтых и 4 зеленых, 4 желтых и 2 зеленых, 4 зеленых. Могут быть также применены стеклянные фильтры зеленого цвета толщиной в 2 *мм*. Расстояние УФ-лампы от хроматограмм во всех случаях 25 *см*. Н. Туркевич

**32147. Точность эксперимента при количественном анализе методом газовой хроматографии. Морель** (Précision expérimentale dans l'analyse quantitative par chromatographie de gaz. Maurel Raymond), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 26, 3157—3159 (франц.)

Анализ смеси триметил-1,1,3-циклогексана (I), метаксилола (II) и псевдокумола (III) выполнен на 2-м колонке, заполненной нонилфталатом на целите в качестве носителя и нагретой до 160°. При скорости $N_2$ 2 *л/час* I, II и III проходят через колонку соответственно через 3,25 и 10,5 мин. Кол-ва I, II и III определялись по кривым теплопроводности выходящих фракций. Площадь получающихся максимумов

(ПМ) пропорциональна кол-ву определяемого в-ва. Однако коэф. пропорциональности зависит не только от природы в-ва, но и от величины ПМ. Для повышения точности результатов предлагается ввести поправочный член и пользоваться исправленными значениями ПМ. Введение поправочного члена необходимо из-за неспособности милливольтметра точно следовать изменению напряжения на выходе прибора. Скорость смещения стрелки, по-видимому, определяет величину ошибки показаний милливольтметра. Н. Полянский

32148. **О хроматографическом методе анализа газов и его применении в промышленности. Завиша** (O chromatograficznej metodzie analizy gazów i jej zastosowaniu przemysłowym. Zawisza Andrzej), Koks, smoła, gaz, 1957, **2**, № 4, 157—165 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Описаны принципы, методика и аппаратура для хроматографич. анализа газов органич. и неорганич. происхождения. Обсуждаются возможности хроматографич. анализа промышленных газов — коксового, доменного и др. Резюме автора

32149. **Заметки к спектрально-аналитической литературе. I. Спектр железа в таблицах Броде. II. Длина волн линий калия в таблицах Гаррисона. Кноп** (Poznámky ke spektrálně analytické literatuře. I. Spektrum železa v Brodeho tabulkách. II. Vlnové délky draslíkových čar v Harrisonových tabulkách. Knop J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 12, 2040—2041; 1957, **51**, № 1, 182—185 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 603—605; № 5, 1709—1712 (нем.; рез. русск.)

*I.* Приведены исправления числовых значений длин волн 102 линий в спектре Fe в таблицах Броде в границах 2313,65—5051,04 A (Brode W. R., Chemical spectroscopy. II. vyd. New York, Willey; London, Chapman and Hall, 1945). Исправления произведены в результате сравнения с таблицами других авторов, а также измерения репродукции спектров измерителем Цейсса с точностью до 0,1 *мм*, причем деление в 1 *мм* соответствовало в репродукции 0,15—2,05 A в зависимости от области спектра.

*II.* Произведена проверка длин волн K. Н. Т.

32150. **Спектральный анализ по единому градуировочному графику методом независимого испарения в атмосфере хлора. Кустанович И. М.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 11, 1332—1335

Проведено исследование с целью устранения влияния состава и структуры пробы на результаты анализа. Угольный нижний электрод длиной 47 *мм* имеет сквозной канал диам. 2 *мм*. На расстоянии 15 и 5 *мм* от концов внешний диам. электрода 9 *мм*, в утоненной части 4 *мм*. В канал утоненной части электрода помещают 20 *мг* пробы, а ниже и выше пробы крупный угольный порошок. Через электрод пропускают ток 100—180 *а*. Т-ра внутри электрода 2900°. В электрод пропускают хлор со скоростью до 1,3 *л/мин*, при этом образуются хлориды, которые, поднимаясь по каналу вверх, попадают в межэлектродный промежуток, образуемый описанным выше электродом и угольным стержнем. Штатив с электродами заключен в камеру. Спектр возбуждают в дуговом разряде переменного тока при 7 *а*. При медленном испарении пробы устраняется почти полностью влияние состава пробы на т-ру дуги и становится возможным определять по единому градуировочному графику тот или иной элемент в пробах различного валового состава с ошибкой 3—5%. Метод испытан при определении Mn, Ca и Si (внутренний стандарт — кобальт) в марганцевой руде, шлаке, ферросилиции, чугуне, стали, динасе и кирпиче. Г. Кибисов

32151. **Влияние азотизации на результаты спектрального анализа и способ устранения наблюдаемого эффекта. Грикит И. А.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 11, 1347—1351

При возбуждении спектра стали в высоковольтной конденсированной искре с угольным электродом для азотированных образцов по сравнению с неазотированными получают пониженные конц-ии Si, Cr, Mn, Mo и Al и повышенные Ni. Влияние деформации и термич. обработки на результаты анализа незаметно. Влияние азотизации устраняется, если угольный электрод заменяется медным, заточенным на конус, со сферич. вершиной с радиусом кривизны 1 *мм*. В дуговом разряде с угольным электродом азотизация на результаты анализа не влияет. Причину влияния азотизации объясняют образованием нитридов Fe, Al, Cr, Mn, Mo, Si и степенью их устойчивости. Нитрид Ni очень неустойчив. Г. Кибисов

32152. **Об одном методе микроспектрального анализа. Миркин И. Л., Рикман Э. П.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 11, 1338—1341

Описан метод локального спектрального анализа с точечным источником выпрямленного ВЧ-тока от генератора дуги переменного тока ПС-39, входящего в комплект спектрографа ИСП-22. Ток выпрямляют кенотронным выпрямителем, собранным по схеме Латура. Напряжение 6 *кв*, сила тока в цепи искры 0,007 *а*, образец включают катодом. Стальная игла, располагаемая перпендикулярно или параллельно щели спектрографа, служит анодом. Искровой рабочий промежуток 0,1—0,3 *мм*, время экспозиции при анализе стали 1—2 мин. Искру резко фокусируют на щель среднего спектрографа. Разряд оставляет на шлифе образца кратер диам. 0,1 *мм*, глубиной несколько микрон. Исследовано распределение магния в чугуне с шаровидным графитом. Для лучшего выбора анализируемого участка пробы применяют металлографич. микроскоп с увеличением в 100 раз. Метод позволяет оценить содержание ряда элементов в теле и на границе зерен в образцах сложнолегированной аустенитной стали. Г. Кибисов

32153. **Пламенная фотометрия. Фукусима** (Fukushima Shouzow), Кагаку но рёики, J. Japan Chem., 1957, **11**, № 9, 669—675 (японск.)

Обзор. Библ. 118 назв.

---

32154 К. **Органические осадители в количественном анализе. Изд. 4-е, перераб. Продингер** (Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. 4. umgearb. Aufl. Prodinger Wilhelm. Stuttgart, Enke, 1957, XV, 246 S., ill., 35.60 DM) (нем.)

## АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

32155. **Применение тетрафенилборнатрия (калигноста) в аналитической химии. Тейгелер** (De toepassing van tetrafenylboraat-natrium (kalignost). Teijgeler C. A.), Chem. en pharmac. techn., 1957, 13, № 3, 48; № 4, 57—58; № 5, 75—76; № 6, 90—92 (гол.)

Обзор. Библ. 45 назв. Ф. Судаков

32156. **Применение органических реактивов в неорганическом анализе. Часть V. Хроматография на бумаге комплексных соединений некоторых металлов с 1-нитрозо-2-окси-3-нафтойной кислотой. Датта, Гхос** (Use of organic reagents in inorganic analysis. Part V. Paperchromatography of some metal complexes of 1-nitroso-2-hydroxy-3-naphthoic acid. Datta Sachindra Kumar, Ghose Prafullanath), Z. analyt. Chem., 1957, **158**, № 5, 347—355 (англ.)

Изучена возможность использования окрашенных комплексных соединений Co, Pd, U, Th и Zr с 1-нитро-

зо-2-окси-3-нафтойной к-той (I) для хроматографич. разделения этих металлов. Комплексы количественно осаждали из горячих р-ров хлоридов, сульфатов или нитратов соответствующих металлов при добавлении 1%-ного р-ра I, отфильтровывали и промывали водой. 0,1 *г* высушенного осадка растворяли в 10 *мл* 2 н. HCl (Th, Zn) или 2 н. $NH_4OH$ (Co, Pd, U) и полученные р-ры последовательно наносили на полоску (6,25 × × 40 *см*) бумаги ватман № 1 в виде общего пятна диам. ~ 3,5 *мм*, в кол-вах, соответствующих 50 γ каждого элемента. Следы Fe и других элементов, загрязняющие бумагу, удаляли промыванием бумаги смесью $CH_3COOH$, пиридина, HCl и воды (15 : 5 : 2 : 78). Применяли полоски как чистой бумаги, так и пропитанной 3%-ными р-рами солей: NaCl, KCl, $MgSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $Na_2SiO_3$ и др. В качестве подвижной фазы испытывали смеси, составленные в различных комбинациях из *н-*, *изо-*, *тетра*-$C_4H_9OH$, $C_2H_5OH$, пиридина, диоксана, ацетона, метилизобутилового спирта, метилэтилкетона, этилацетата, $CH_3OH$, бензола, толуола, фенола, амилового спирта, воды и др. Хроматограммы проявляли в течение 3—4 час. Для обнаружения пятен Co, Pd и U хроматограммы обрабатывали газообразными $NH_3$ и $H_2S$ или опрыскивали р-ром резорцина в $C_2H_5OH$, а для обнаружения пятен Th и Zr — опрыскивали 0,5%-ным р-ром ализарина в $C_2H_5OH$, обработанным газообразным $NH_3$, с последующим рассматриванием хроматограмм в УФ- или дневном свете. Наилучшие результаты при разделении комплексов Co, Pd и U с I получены на чистой бумаге с р-рителем, состоящим из смеси ацетона, *изо*-$C_4H_9OH$ и 12 н. HCl (60 : 38 : 2). Величины $R_f$ равны 0,45; 0,29 и 0,53 соответственно. Th и Zr имеют во всех испытанных р-рителях $R_f = 0$. Часть IV см. РЖХим, 1958, 840.

А. Горюнов

32157. ***о*-Дитиолы в анализе. Часть V. Комплекс цинка с толуол-3,4-дитиолом в качестве реактива для мышьяка и германия.** Кларк (*o*-Dithiols in analysis. Part V. The zinc complex of toluene-3 : 4-dithiol as a reagent for arsenic and germanium. Clark Robert E. D.), Analyst, 1957, 82, № 980, 760—763 (англ.)

Описано хим. поведение комплекса Zn с толуол-3,4-дитиолом (I) и изучена возможность применения I в анализе, в частности для открытия As(5+) и Ge по образованию белой мути при взаимодействии I с этими элементами. При открытии As к 1 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 0,5 *мл* конц. HCl, 50—150 *мг* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, кипятят 3—5 сек., насыпают I на поверхность жидкости, встряхивают и снова кипятят 10—20 сек. Помутнение р-ра свидетельствует о присутствии As. Чувствительность метода 0,2 γ/*мл*. Присутствие $BO_3^{3-}$, $Br^-$, $F^-$, $J^-$, $ClO_4^-$, $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$ и $SCN^-$ не мешает открытию. Ge, Re и Os удаляют упариванием с HCl в присутствии хлората. В присутствии V(5+), Sb(5+) или U в качестве восстановителя вместо $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ применяют гипофосфит Na. В присутствии многих органич. соединений чувствительность метода понижается. При открытии Ge к анализируемому р-ру в колбе с пористой крышкой прибавляют HCl до конц-ии 2,5—3,5 н., немного $KClO_3$, кипятят и с помощью газовой пипетки отбирают 50 *мл* пара. К конденсату добавляют половинной объем конц. HCl и 50—100 *мг* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, кипятят, насыпают I на поверхность р-ра и снова кипятят. В присутствии Ge образуется неисчезающая белая муть. Присутствие Au, Ce, Ga, In, U, V(5+), Se(4+), Mo(6+), W(6+), Ru(3+), Rh(2+), Rh(4+), Pd, Ir, Pt(2+), Ag и As не мешает определению. В присутствии Re(8+) и Os(8+) после стадии восстановления анализируемый р-р нагревают 4—5 мин. для коагуляции коллоидов металлов. Часть IV см. РЖХим, 1957, 60814.

Р. Моторкина

32158. **Одновременное микроопределение меди и железа с применением смеси фенантролинов.** Зак, Реслер (Simultaneous microdetermination of copper and iron using mixed phenanthrolines. Zak Bennie, Ressler Newton), Analyt. Chem., 1956, 28, № 7, 1158—1161 (англ.)

Гаммовые кол-ва Fe и Cu определяют спектрофотометрированием при 454 и 510 *м*μ окрашенных р-ров комплексов Fe с 1, 10-фенантролином (I) и Cu с 2,9-диметил-1,10-фенантролином (неокупроином) (II) в присутствии восстановителя аскорбиновой к-ты или спектрофотометрированием при 535 и 454 *м*μ окрашенных р-ров комплексов Fe с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином и Cu с II. Искомые конц-ии Fe и Cu находят по ур-ниям для системы из двух компонентов. Более точные результаты получаются при определении Cu в форме комплекса с II после экстрагирования изоамиловым спиртом, а Fe в форме комплекса с I, остающегося в водн. фазе.

Н. Чудинова

32159. **Коплексометрическое титрование (хелатометрия). XXX. Метилтимоловый синий — новый металлохромный индикатор типа комплексона.** Кёрбль, Пршибил (Komplexometrické titrace (chelatometrie). XXX. Methylthymolová modř, nový metalochromní indikátor komplexonového typu. Körbl Jiří, Přibil Rudolf), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1061—1067 (чешск.)

В качестве нового металлохромного индикатора предложен 3,3′-*бис*-N,N-ди(карбоксиметил)аминометилтимолсульфофталеин (I), названный авторами «метилтимоловый синий». Na-соль I легко растворяется в воде с образованием достаточно устойчивого р-ра; в $C_2H_5OH$ не растворяется. Как кислотно-основной индикатор I имеет 4 области pH перехода окраски: $pH < 0$ (красная — желтая), pH 6,5—8,5 (желтая — светло-синяя), pH 10,7—11,5 (светло-синяя — серая) и $pH > 12,7$ (серая — темно-синяя). Со многими катионами I образует в широких пределах pH комплексы, окраска которых варьирует от интенсивно синей до сине-фиолетовой. Большинство из этих комплексов можно прямо титровать р-ром комплексона III. При этом I дает наиболее резкий переход окраски при pH 0—6,5 (синяя — желтая) и 11,5—12,7 (синяя — серо-желтая). В кислой среде области существования комплексов I с отдельными катионами и условия титрования Bi, Th, Sc, La, Pb, Zn и Cd совпадают с таковыми для ксиленолового оранжевого (II) (РЖХим, 1957, 44807). Титрованию не мешает присутствие $NH_4$-солей. В кислом р-ре, сильно забуференном уротропином, с применением I можно определить также Hg и Co; определению Hg мешает присутствие больших кол-в $NH_4^+$ и $Cl^-$; определение Co производят при 80°. Для прямого определения Al, Ni, Cu, Zr и Fe(3+) I непригоден. В щел. среде ($NH_4OH$ или NaOH) можно с применением I определить Zn, Cd, Pb (в присутствии тартрата), Ca, Sr, Ba, Mg, Mn и небольшие кол-ва Co и Cu. Среда NaOH является особенно подходящей при титрованиях Ca, Sr и Ba; конц-ия NaOH должна быть ⩽0,05—0,06 *M*. Ca можно определить и в присутствии небольших кол-в Al и Fe. I по сравнению с II имеет более резкий переход окраски в щел. среде; в этой среде, кроме того, I менее подвержен окислению, чем эриохромовый черный Т. Сообщение XXIX см. РЖХим, 1958, 24756.

Karel Kámen

32160. **Применение комплексонов в химическом анализе. LII. Открытие бора, германия, ниобия и тантала при помощи пирокатехинового фиолетового.** Патровский (Proužití komplexonu v chemické analyse LII. Důkaz boru, germania, niobu a tantalu pyrokatechinovou violetí. Patrovský Věnceslav), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 968—969 (чешск.)

Установлено, что в нейтр. или очень слабокислой

среде (pH 6—7) пирокатехиновый фиолетовый дает с B светло-красную, с Ge пурпурно-фиолетовую, с Nb и Ta сине-фиолетовую окраску. Эти цветные р-ции можно использовать для открытия указанных элементов. Мешающее влияние Sn(4+), W, Ti, As, Se и других элементов устраняют прибавлением 0,1 *M* р-ра комплексона III и насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$. В присутствии $F^-$ и тартратов окраска не появляется. Открытие отдельных элементов возможно только после их разделения; каждый раз необходимо провести одновременно контрольный опыт. Чувствительность открытия pD для Ge 6,4, для B 4,5, для Nb и Ta 4,8. В-ва, сопутствующие указанным элементам в минер. сырье, даже в больших кол-вах практически не оказывают мешающего влияния. Сообщение LI см. РЖХим, 1957, 41453.
Karel Kámen

32161. **Комплексометрическое титрование (хелатометрия). XXXI. Анализ кальций-динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.** **Бубен, Кербль, Пршибил** (Komplexometrické titrace (chelatometrie). XXXI. Hodnocení chelatonátu vápenatého. Buben František, Körbl Jiří, Přibil Rudolf), Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1307—1311 (чешск.)

Разработан быстрый комплексометрич. метод определения свободного и общего Ca и комплексона III (I) в Ca-$Na_2$-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (II) и фармацевтич. препаратах. Применение метилтимол эого синего (III) в качестве индикатора в кислой и щел. среде позволяет определить все компоненты в одной навеске пробы. Анализируемую пробу, содержащую 200—300 *мг* II, растворяют в 100 *мл* воды, прибавляют 3—5 капель 0,1%-ного водн. р-ра III и подщелачивают 0,1 н. р-ром NaOH (5 *мл*). Если в анализируемом р-ре присутствуют свободные ионы $Ca^{2+}$, желтая окраска р-ра переходит в синюю; в этом случае свободный Ca оттитровывают 0,01 *M* р-ром I. Если в р-ре отсутствуют ионы $Ca^{2+}$, то р-р после отщелачивания приобретает дымчатую окраску; в этом случае оттитровывают присутствующий свободный I 0,01 *M* р-ром $CaCl_2$. Затем к этому же р-ру прибавляют 0,8 *мл* 1 н. $HNO_3$ и 0,25 *г* твердого гексаметилентетрамина (до pH ~ 5) и титрованием 0,05 *M* р-ром $Pb(NO_3)_2$ определяют весь присутствующий I. Незначительный избыток Pb удаляют добавлением 1 капли 0,05 *M* р-ра I, р-р подщелачивают 25%-ным $NH_4OH$ до pH 11,5—12,5 (10 *мл*) и титрованием тем же р-ром I определяют общее содержание Ca. Для определения содержания воды в II метод высушивания неприменим, так как при этом необходима высокая т-ра (> 200°); для этой цели пригоден метод К. Фишера или термогравиметрич. метод. Сообщение XXX см. РЖХим, 1958, 32159.
Karel Kámen

32162. **Титрование раствором цианида калия.** **Долежал, Симон, Зыка** (Titrace kyanidem draselným. Doležal Jan, Simon Vladimír, Zýka Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 880—883 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 6, 1805—1808 (нем.; рез. русск.)

Описано комплексометрич. титрование $Cu^{2+}$ и $Ni^{2+}$ 0,1—0,01 *M* р-ром KCN в среде $NH_4OH$ с использованием мурексида в качестве индикатора. $Ni^{2+}$, $Hg^{2+}$, $Ag^+$, $Au^{3+}$ и $Pd^{2+}$ определяют даже в очень низких конц-иях косвенным методом — титрованием избытка KCN 0,1—0,01 *M* р-ром $NiSO_4$ в присутствии того же индикатора. Этот метод титрования очень точен и пригоден также для определения цианидов. Прямое определение Ni в конц-иях ≤0,01 *M*, так же как и косвенное определение Cu, уже не является столь выгодным. Pd определяют в присутствии Ir и Rh (но не Pt), а Hg или Ni — в присутствии Zn до соотношения Hg(Ni) : Zn = 2 : 1. Возможно одновременное определение $Ag^+$ и $Cu^{2+}$ в смесях, причем сначала определяют Cu титрованием р-ром комплексона III в слабоаммиачной среде, а затем Ag косвенным титрованием, как указано выше; в обоих случаях в качестве индикатора используют мурексид.
Karel Kámen

32163. **Меркуриметрическое титрование с помощью окислительно-восстановительных индикаторов. I. Определение галоидов двухвалентной ртути.** **Богнар, Еллинек** (Merkurimetriás titrálások — redoxi indikátorokkal. I. Halogének, illetve a higany (II)-ion meghatározása. Bognár János, Jellinek Olga), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 11, 309—313 (венг.; рез. нем.)

Установлено, что окислительный потенциал иона $Fe(CN)_6^{3-}$ в присутствии небольших кол-в $Hg^{2+}$ чрезвычайно возрастает, достигая окислительного потенциала $MnO_4^-$ или $Ce^{4+}$. Это, по мнению авторов, объясняется тем, что присутствующий в небольшой конц-ии $Fe(CN)_6^{4-}$ образует нерастворимый ферроцианид Hg, что в свою очередь приводит к увеличению потенциала $Fe(CN)_6^{3-}$. Это явление использовано авторами для разработки нового метода установления конечной точки меркуриметрич. титрования: в присутствии $Hg^{2+}$ феррицианид может окислять окислительно-восстановительные индикаторы с высоким потенциалом перехода. В процессе титрования, пока в титруемом р-ре имеется ион, связывающий $Hg^{2+}$ в плохо диссоциирующее соединение, $Hg^{2+}$ не влияет на окислительный потенциал $Fe(CN)_6^{3-}$; 1-я лишняя капля р-ра $Hg^{2+}$ вблизи точки эквивалентности вызывает описанный эффект. В качестве индикаторов особенно пригодны трифенилметановые красители: ксиленовый синий VS, эриоглауцин A, цианин B, ксиленциазол FF и др. Разработан метод определения $Cl^-$, $B_2^-$ и $J^-$. Во всех случаях титрование проводят в сильно сернокислой среде (4—10 н.). Переход окраски индикатора резкий, но не мгновенный. Для титрования $Cl^-$ пригоден лишь индикатор астра-синий G (0,3 *мл* 0,1%-ного р-ра). Кол-во вводимого $Fe(CN)_6^{3-}$ составляет 1 капля 1/30 *M* р-ра. Ошибка определения 0,2%. Для определения $Br^-$ пригоден любой из указанных индикаторов. Титрование $J^-$ выполняют только в разб. р-рах с использованием дифениламинсульфокислоты в качестве индикатора. Определению $Cl^-$, $Br^-$ и $J^-$ мешают $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Fe^{3+}$, $NO_2^-$, $Ce^{4+}$, $MnO_4^-$, V(5+) и $BrO_3^-$. Отмечается также возможность определения $Hg^{2+}$ обратным титрованием избытка $Br^-$; прямое титрование $Hg^{2+}$ невозможно.
И. Криштофович

32164. **Кондуктометрический анализ окислительно-восстановительных систем.** **Завгородний С. Ф.** Тр. Отчетн. научн. конференции (Ростовск.-н/Д. мед. ин-т) за 1956 г. Ростов-на-Дону, 1957, 855—857

Показана возможность кондуктометрич. титрования 0,1 н. $KMnO_4$ 0,55 н. р-ром $K_4Fe(CN)_6$ и 0,1 н. $K_2MnO_4$ 1,2 н. р-ром $Ba(CH_3COO)_2$. Определение $MnO_4^{2-}$ производится на основе р-ции гидролиза $MnO_4^{2-}$. На кривой титрования 1 н. р-ром HCl наблюдается два изгиба: 1-й соответствует окончанию нейтр-ции свободной щелочи, 2-й — окончанию нейтр-ции щелочи, образующейся при гидролизе $MnO_4^{2-}$. При низких конц-иях $KMnO_4$ и $K_2MnO_4$ ошибка их определения достигает 10%.
В. Тищова

32165. **Применение анионообменников в аналитической химии. I. Сорбция хлоридных комплексов некоторых металлов на анионообменнике OAL. II. Отделение небольших количеств кобальта от никеля. III. Отделение небольших количеств Pb, Zn, Cd, Sn и Bi от Cu, Co и Fe.** **Лишка, Клир** (Použití měničů aniontů v analytické chemii. I. Sorpce chloridových komplexů některých kovů na měniči aniontů OAL. II. Dělení malých množství kobaltu od niklu.

III. Dělení malých množství Pb, Zn, Cd, Sn a Bi od Cu, Co a Fe. L i š k a K a r e l, K l í r L a d i s l a v), Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1467—1470; 1547—1548; 1549—1550 (чешск.)

*I.* Исследована применимость сильнощел. анионообменника OAL (I) чехословацкого произ-ва, функциональной группой которого является четвертично связанный N, для аналитич. разделения катионов металлов. Определены константы элюирования (КЭ) I для $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $As^{5+}$, $Co^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Bi^{3+}$ и $Sn^{4+}$ в 0,1—12 *M* HCl. Для этого измеряли объем элюента (HCl), который необходимо пропустить через I до появления в элюате первых следов соответствующего металла и относили этот объем к 1 *мл* I. Полученные таким образом КЭ для различных металлов существенно различаются между собой, что дает возможность, напр., отделить Co от Ni или Pb, Zn, Cd, Sn и Bi от Cu, Fe и Co. Если различия между значениями КЭ у разделяемых металлов малы, то разделение проводят несколько раз. Величины КЭ I в некоторых случаях значительно отличаются от соответствующих величин КЭ других ионообменников, напр. дауэкс-1, вофатит L 150. Недостатком I является сравнительно небольшая механич. прочность I.

*II.* Изучена возможность отделения Co от Ni при помощи I. Наибольшее различие между КЭ для Co (0,045—0,039) и Ni (1,10—1,29) наблюдается в 9—12 *M* HCl. Разработанный авторами метод пригоден для отделения небольших кол-в Co от Ni; отделению мешают многие катионы, которые сорбируются на I совместно с Co ($Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Sn^{4+}$ и др.). Анализируемую пробу в форме хлоридов с наибольшим содержанием (— 10 *мг*) Ni растворяют в 1 *мл* конц. HCl и полученный р-р пропускают со скоростью ~1 *мл/мин* через микроколонку емк. ~ 2 *мл* с I, предварительно промытым конц. соляной к-той. Затем промывают колонку конц. р-ром HCl (10 *мл*) до отрицательной р-ции на $Ni^{2+}$ с диметилглиоксимом и вымывают $Co^{2+}$ из I с помощью 10 *мл* воды. Содержание Co в элюате определяют фотометрически при помощи α-фурилмоноксима или α-нитрозо-β-нафтола.

*III.* Разработан метод отделения небольших кол-в $Pb^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Sn^{4+}$ и $Bi^{3+}$ от избытка $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$ или $Fe^{3+}$ с применением I. Подходящей средой для отделения является 0,5—3 *M* HCl, в которой ни $Cu^{2+}$, ни $Co^{2+}$, ни $Fe^{3+}$ не сорбируется на I. Р-р хлоридов разделяемых металлов в 1 *M* HCl пропускают через колонку с 20 *см*³ I, предварительно промытым 1 *M* р-ром HCl, и I промывают 1 *M* р-ром HCl до отрицательной р-ции на $Cu^{2+}$ (с бензоинокоимом), на $Co^{2+}$ (с мурексидом) и $Fe^{3+}$ (с KSCN). Затем катионы, сорбированные на I, последовательно вымывают с помощью 100 *мл* соответствующего реактива, а именно: $Pb^{2+}$, $Zn^{2+}$ и $Sn^{4+}$ 0,1 *M* р-ром HCl, $Cd^{2+}$ водой, $Bi^{3+}$ 5%-ной $HNO_3$. В элюатах определяют $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$ и $Pb^{2+}$ комплексометрически, $Sn^{4+}$ фотометрически при помощи кверцетина и $Bi^{3+}$ фотометрически при помощи тиомочевины. Метод особенно пригоден для простого отделения Zn от Cd и позволяет определить следовые кол-ва Cd (0,0006%) в металлич. Cu.

Karel Kámen

32166. **Применение аминосоединений в полярографии неорганических веществ. IV. Полярографическое поведение цинка, кобальта и никеля в растворах глицина. К о п а н и ц а, Д о л е ж а л. V. Одновременное определение таллия, меди, свинца и кадмия в индии. Д о л е ж а л** (Užití aminosloučenin v polarografii anorganických látek. IV. Polarografické chování zinku, kobaltu a niklu v roztocích glycinu. K o p a n i c a M i l o s l a v, D o l e ž a l J a n. V. Současné stanovení thallia, mědi, olova a kadmia v indiu. D o l e ž a l J a n), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1052—1057; 1058—1060 (чешск.); Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 1, 50—56; № 2, 253—258 (нем.; рез. русск.)

*IV.* $Zn^{2+}$ в среде буферного р-ра Бриттона — Робинсона с pH 7,3 восстанавливается при —0,04 *в*. При прибавлении глицина эта волна подавляется и одновременно появляется новая волна, смещенная на ~ 200 *мв* в сторону отрицательных значений. Сумма высот обеих волн остается постоянной. Аналогичное понижение высоты 1-й волны наблюдается также с увеличением pH при условии сохранения постоянной аналитич. конц-ии. По предположению авторов 1-я волна соответствует восстановлению простого иона $Zn^{2+}$ плюс восстановлению иона $MG^+$ (где M — металл, а G — остаток глицина). При достаточной конц-ии глицина высота 1-й волны определяется скоростью р-ции: $MG_2 + H^+ \rightarrow MG^+ + HG$; константа скорости этой р-ции $\lg k_1 = 5{,}0$. 2-я волна соответствует восстановлению $MG_2$. Все сказанное относительно Zn действительно и для Co; в этом случае $\lg k_1 = 7{,}4$. В случае Ni наблюдается понижение высоты 2-й волны $MG_2$ и образование 3-й волны, возрастающей, как и в случае 2-й волны Zn в форме растянутой кривой диссоциации. В р-ре 0,1 *M* по глицину и 0,1 *M* по KCl, при pH 8,9 не восстанавливаются $UO_2^{2+}$, $Ce^{4+}$, Mo(6+), $VO_2^{2+}$, W(6+), Te(4+) и As(5+); Bi(3+), Sb(3+), Sb(5+), $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ и $Cr^{3+}$ в этих условиях осаждаются. Приведены $\varepsilon^1/_2$ в *в* (по отношению к насыщ. $Hg_2Cl_2$-электроду) для следующих элементов: $Pb^{2+}$ — 0,23 (pH 4,5), $Cu^{2+}$ — 0,29, $Cd^{2+}$ — 0,68, $Tl^+$ —0,45, $In^{3+}$ —0,90; $CrO_4^{2-}$ —0,19, —1,59; $Mn^{2+}$ —1,45, $V^{5+}$ —1,21. $Se^{4+}$ (—1,6 *в*) и $Ga^{3+}$ (—1,2 *в*) дают растянутые волны.

*V.* В р-ре, 1—2 *M* по этилендиамину и 1 *M* по KOH, одновременно определяют > 0,1% Tl, > 0,02% Cu, > 0,07% Pb и > 0,33% Cd. Мешает присутствие больших кол-в Ag и Co. 250 *мг* анализируемого образца индия растворяют в 3—5 *мл* 30%-ной $HClO_4$; в процессе растворения прибавляют 2—4 капли конц. $HNO_3$. Полученный р-р упаривают до 1—2 *мл*, разбавляют водой до 25 *мл* и во избежание гидролиза подкисляют хлорной к-той. К 2,5 *мл* этого р-ра прибавляют 5 *мл* 4 *M* р-ра этилендиамина и после растворения осадка 1,25 *мл* 8 *M* KOH, разбавляют водой до 10 *мл*, быстро переносят в полярографич. ячейку и не позже 15 мин. полярографируют. Метод проверен при анализе синтетич. образцов. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 71969.

Peter Zuman

32167. **К полярографическому определению меди в сталях. М а н у э л е, М и н и у с с и** (Contribucion a la determinacion polarografica del cobre en aceros. M a n u e l e R a u l J., M i n i u s s i C l a u d i o L.), Industria y química, 1957, 18, № 3, 166—168 (исп.)

Изучено соосаждение Cu при выделении Fe в форме $Fe(OH)_3$ с помощью пиридина при pH 5,5, а также с помощью $NH_4OH$ в присутствии $NH_4Cl$ при pH 10. Р-р $FeCl_3$, содержащий 0,5 *г* Fe и 0,5—4 *мг* Cu, выпаривали досуха, остаток растворяли в 2 *мл* конц. HCl, р-р разбавляли тремя порциями по 25 *мл* воды, прибавляли 5 *мл* пиридина и воду до 100 *мл*. Одновременно выпаривали досуха другую такую же порцию р-ра $FeCl_3$, остаток растворяли в 1 *мл* конц. HCl, р-р разбавляли сначала водой (30 *мл*), а затем смесью 2 н. $NH_4OH$ и 2 н. $NH_4Cl$ до 100 *мл*. Оба р-ра фильтровали и в фильтратах определили Cu полярографически. Потери Cu при осаждении Fe составляли обычно < 10%. Описаны 2 метода определения Cu в сталях. При полярографич. определении Cu 0,5 *г* стали растворяют в 10 *мл* HCl (1 : 1) в присутствии нескольких капель конц. $HNO_3$ и р-р выпаривают досуха. Остаток растворяют в 1 *мл* HCl, осаждают Fe смесью $NH_4OH + NH_4Cl$, как описано выше, и в фильтрате определяют Cu поляро-

графически. При фотометрич. определении Cu 0,1—0,2 *г* стали растворяют в 10 *мл* $HNO_3$ (1 : 2), к р-ру прибавляют 15 *мл* 4%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$ и 1—2 кристаллика карборунда, нагревают 2—3 мин., охлаждают, прибавляют 10 *мл* 35%-ного р-ра лимонной к-ты, 15 *мл* конц. $NH_4OH$, 10—15 *мл* 4%-ного р-ра комплексона III, переносят в делительную воронку с помощью 10 *мл* воды, прибавляют 10 *мл* свежеприготовленного р-ра диэтилдитиокарбамината Na, встряхивают 10 сек., прибавляют 40 *мл* бутилацетата, взбалтывают 45 мин., отделяют органич. слой и измеряют оптич. плотность органич. слоя при 410—470 *мμ*.

Н. Туркевич.

32168. **Точный ацидиметрический метод определения серебра. Датта** (An alkalimetric method for accurate estimation of silver. Dutta Anil Behari), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1957, 20, № 1, 38—39 (англ.)

Описан метод, основанный на титровании р-ром HCl соды или щелочи, освобождающихся в эквивалентных Ag кол-вах в результате взаимодействия $Ag_2CO_3$ (или AgOH) с $Na_2S_2O_3$ с образованием растворимых тиосульфатных комплексов Ag. К анализуемой пробе, содержащей 50—100 *мг* Ag, прибавляют при постоянном перемешивании 10%-ный р-р $Na_2CO_3$ до полноты осаждения карбонатов, осадок отфильтровывают, отмывают от избытка $Na_2CO_3$, растворяют в 10 *мл* нейтрализованного 10%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$ и образующуюся щелочь оттитровывают 0,1 н. р-ром HCl в присутствии метилового оранжевого в качестве индикатора. Определению мешает присутствие Au, Hg и Mn.

Р. Моторкина

32169. **Количественное определение серебра в маломинерализованных водах методом спектрального анализа. Логинова Л. Г.,** Заводск. лаборатория, 1956 22, № 11, 1315—1318

Несовпадение градуировочных графиков для определения Ag в случае сильных колебаний конц-ий Ca, Mg и Na устраняют добавлением к анализируемым пробам и эталонам $Li_2CO_3$ в соотношении 1 : 1. Сухой остаток, остающийся после выпаривания анализируемой воды, растирают в агатовой ступке в присутствии $C_2H_5OH$ и 15 *мг* полученного в-ва помещают в отверстие угольного электрода. Спектр возбуждают в дуге переменного тока при 15 *а*, при дуговом промежутке 2 *мм* и фотографируют на среднем спектрографе при щели 0,01 *мм*. Фотопластинки «спектральные», тип I. График строят в координатах $\lg I_{Ag}, \lg c$, по линии Ag 3280,7 А. Порошки эталонов готовят на основе, состоящей из смеси $CaSO_4$, $MgSO_4$ и $Na_2SO_4$ (1 : 1 : 1). В основу вводят $4 \cdot 10^{-4}$ —$1 \cdot 10^{-1}$ % $AgNO_3$. Вероятная ошибка анализа ±12%. Абс. чувствительность анализа для вод, имеющих 100 *мг/л*, 1 *г/л* и 10 *г/л* сухого остатка, составляет 0,02—0,2 и 2 γ соответственно.

Г. Кибисо

32170. **Открытие магния при помощи некоторых простых моноазокрасителей. Сообщение II. Гальярди, Тейс** (Qualitativer Nachweis von Magnesium mittels einiger einfacher Monoazofarbstoffe. II. Mitt. Gagliardi E., Theis M.), Z. analyt. Chem., 1955, 144, № 4, 264—272 (нем.)

Изучен ряд других азокрасителей (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 55329) как реактивов для открытия Mg. Достигнут открываемый минимум 0,1 γ Mg при предельном разбавлении 1 : 1500000. Цветную р-цию на Mg (связанную с изменением окраски реактива) дают только азокрасители, имеющие определенное строение.

А. Бусев

32171. **Возможности полярографического определения магния. Ференци, Алмаши, Садецкий-Кардошш** (Die polarographischen Bestimmungsmöglichkeiten des Magnesiums. Ferenczy Z., Almásy A., Szádecky-Kardoss G.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 9, № 1—4, 179—184 (нем.; рез. англ.)

Описаны 2 метода определения Mg. По 1-му методу Mg осаждают в форме $MgJ_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4 \cdot 10H_2O$ и в полученном осадке полярографически определяют эквивалентное Mg кол-во $J^-$. По 2-му методу Mg осаждают в форме $3MgCa[Fe(CN)_6] \cdot 4(CH_2)_6N_4 \cdot 40H_2O$ в полученном осадке определяют ферроцианид амперометрич. титрованием р-ром $Pb(NO_3)_2$. Оба метода применимы для определения Mg в силикатах. Относительная ошибка определения ±3%.

И. Ефимов

32172. **Определение малых количеств кальция при помощи полуэфира йоданиловой кислоты. Янкович** (Kis mennyiségű kalcium meghatározása jodanilsavhemiéterrel. Jankovits László), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 2, 141—152 (венг.)

См. РЖХим, 1957, 19536.

32173. **Определение кальция в кристаллах щелочных галогенидов. Трнка** (Stanovení vápníku jako aktivátoru v krystalech alkalických halogenidů. Trnka Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1378 (чешск.)

Для определения Ca применен ранее описанный метод (Přibil R., Vicenová E., Chem. listy, 1952, 46, 535), согласно которому из комплекса Zn с комплексоном III в среде $NH_4OH$ вытесняется ионами $Ca^{2+}$ эквивалентное кол-во $Zn^{2+}$, определяемого затем полярографически. Высота полярографич. волны определяется суммарной конц-ией $Zn^{2+}$, складывающейся из кол-ва $Zn^{2+}$, вытесненного ионами $Ca^{2+}$, избытка $Zn^{2+}$ в р-ре комплексоната Zn и кол-ва $Zn^{+2}$, освобожденного из комплексоната Zn хлоридом Na. При точном соблюдении методики, однако, конц-ия избыточных ионов $Zn^{2+}$ в полярографич. р-ре постоянна, и поэтому высота волны прямо пропорциональна конц-ии $Ca^{2+}$. При определении Ca ($3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$ *M*) в кристаллах NaCl ошибка составляла < 10%. Метод применим также для определения Ca в кристаллах KCl.

Vlastimil Růžička

32174. **Быстрое комплексонометрическое определение цинка в медных сплавах. Берак** (Rychlé komplexometrické stanovení zinku ve slitinách mědi. Berák Lubomír), Hutnické listy, 1957, 12, № 9, 817—818 (чешск.)

Описан метод определения Zn, основанный на связывании Zn (а также Cu и Ni) в цианидные комплексы (другие мешающие элементы переводят в комплексонаты), последующем разрушении цианидного комплекса Zn формальдегидом и титровании выделенного $Zn^{2+}$ р-ром комплексона III (I). 0,5 *г* сплава растворяют в 10 *мл* конц. $HNO_3$, р-р упаривают до удаления окислов N, разбавляют водой до 100 *мл* и фильтруют. 20 *мл* фильтрата разбавляют водой до 300 *мл*, прибавляют 0,25 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, перемешивают (при < 0,5% Fe прибавляют 2 *г* тартрата K-Na), вводят 30 *мл* буферного р-ра (54 *г* $NH_4Cl$ растворяют в воде, смешивают с 350 *мл* конц. $NH_4OH$ и разбавляют водой до 1 *л*) и 30 *мл* 2%-ного р-ра KCN; охлаждают до 15°, добавляют эриохромовый черный Т (смесь с NaCl, 1 : 100) до фиолетовой или винно-красной окраски и титруют 0,01 *M* р-ром I до перехода окраски р-ра в синюю. К оттитрованному р-ру прибавляют 10%-ный р-р $CH_2O$ (1—3 *мл*) до перехода окраски р-ра в винно-красную + избыток 2—3 капли и продолжают титрование 0,01 *M* р-ром I, одновременно прибавляя р-р $CH_2O$ до тех пор, пока окраска р-ра не останется отчетливо синей. Ошибка определения Zn ± 0,1%. Метод применен для анализа ряда сплавов, содержащих Ag, As, Bi, Mn, Ni, P, S, Sb и Sn.

Т. Леви

**32175. Применение диэтилдитиокарбамината в качестве титриметрического реактива. II. Титриметрическое определение ртути. Шедивец** (Diethyldithiokarbamidan jako odměrné činidlo. II. Odměrné stanovení rtuti. Šedivec Václav), Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1471—1474 (чешск.)

Определение тяжелых металлов титрованием р-ром диэтилдитиокарбамината Na (I), описанное в сообщении I (Chem. listy, 1949, 43, 269), упрощено прибавлением пиридина (II) к титруемым р-рам. Диэтилдитиокарбаминаты большинства металлов, хотя в II практически не диссоциированы, но легко растворимы в II, так что необходимость экстрагирования осадков в этом случае отпадает и создается возможность проведения титрования определяемого металла в гомог. среде без опасения совместного осаждения диэтилдитиокарбаминатов других металлов. На этой основе разработан метод определения Hg, при котором возможное выделение гидроокисей других металлов устраняют прибавлением 0,1 н. р-ра комплексона III. При титровании Hg ~0,01 н. р-ром I в среде II (20—50%) образуется бесцветный растворимый диэтилдитиокарбаминат Hg. В качестве индикатора пригоден 0,1 н. р-р $CuSO_4$; при незначительном избытке I возникает устойчивая желто-коричневая окраска диэтилдитиокарбамината Cu. Прибавление III к титруемым р-рам выгодно также тем, что при этом понижается конц-ия $Cu^{2+}$ и устраняется возможность преждевременной индикации точки эквивалентности; кроме того в присутствии III ослабляется интенсивность мешающей синей окраски комплексного иона Cu с II. $Co^{2+}$ надежно маскируется III, так что образование зеленого диэтилдитиокарбамината Co полностью предотвращается. Если присутствуют металлы, не образующие комплексов с III, для маскирования применяют винную к-ту. Определению Hg мешают $Ag^+$, $CN^-$, $J^-$, $S_2O_3^{2-}$, $SCN^-$, $Br^-$ и большие кол-ва $Bi^{3+}$. Титр р-ров I следует периодически проверять по стандартному р-ру $HgCl_2$. Отмечается также возможность определения аниона I титрованием р-ром $HgCl_2$. Karel Kámen

**32176. Полярографическое и осциполярографическое определение индия в присутствии кадмия. Трейндль**, Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1574—1578 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1957, 12064.

**32177. Амперометрическое титрование индия комплексоном. Владимирова В. М.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1286—1289

Описан метод определения In амперометрич. титрованием р-ром комплексона III в кислой среде (pH 1); при этом pH метод обладает наибольшей избирательностью. К анализируемому р-ру прибавляют 10—15 *мл* HCl (уд. в. 1,19), 5 *мл* $H_2SO_4$ (уд. в. 1,84), упаривают до появления паров $SO_3$, охлаждают, разбавляют водой до 100 *мл* и нагревают до кипения. Через 2 часа отфильтровывают осадок $PbSO_4$ и промывают 1%-ной $H_2SO_4$. Фильтрат и промывные воды нагревают до 60—80°, прибавляют 5 *г* $NH_4Cl$ и осаждают полуторные окислы избытком $NH_4OH$. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре 4—5 раз (при большом содержании Cu 8—10 раз) 2%-ным р-ром $NH_4Cl$, содержащим 2—3 капли $NH_4OH$, растворяют в HCl (1 : 3), фильтр промывают водой, фильтрат и промывные воды разбавляют до 100 *мл*. К 5—10 *мл* полученного р-ра прибавляют 0,5—1 *г* винной к-ты, 1—2 *мл* 4%-ного р-ра аскорбиновой к-ты, 0,2 *мл* 5%-ного р-ра тиомочевины, нейтрализуют по тропеолину 00, добавляют 15—20 *мл* буферного р-ра с pH 1 (50 *мл* 0,2 *M* KCl + + 97 *мл* 0,2 н. HCl + вода до 200 *мл*) и титруют 0,005 *M* р-ром комплексона III при —0,76 *b* (применяют Hg- и насыщ. $Hg_2Cl_2$-электроды). Определению In мешает присутствие Cu(> 0,5 *мг*), Pb(> 2 *мг*), Bi, Sb, Zr и Th. Влияние < 0,5 *мг* Cu устраняется тиомочевиной, Sn и Sb — винной к-той, а $Fe^{3+}$ — аскорбиновой к-той. Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Co, Mn, $Fe^{2+}$, Al и Cr не мешают. Относительная ошибка определения ≤1,3%. При определении In в многокомпонентных смесях, близких по составу к In-концентратам, получены удовлетворительные результаты. Р. Моторкина

**32178. Отделение и определение нептуния методом жидкостной экстракции. Мур** (Separation and determination of neptunium by liquid-liquid extraction. Moore Fetcher L.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 6, 941—944 (англ.)

При отделении Np от Pu, мешающего определению α-радиоактивного Np, Pu восстанавливают до 3-валентного состояния при помощи 2—2,5 *M* KJ в 1 *M* HCl и Np(4+) экстрагируют 0,5 *M* р-ром теноилтрифторацетона (I) в ксилоле. Восстановление Pu возможно также р-ром, содержащим HCl, $NH_2OH \cdot HCl$ и $FeCl_3$. Выделенный Np извлекают из ксилолового р-ра I при помощи 10 *M* $HNO_3$, при этом Np отделяется также от небольших кол-в Fe, попавших в органич. р-ритель. Остающиеся в р-ре небольшие кол-ва Zr (и Pa) удаляют повторным экстрагированием р-ром I. Экстрагированию мешает присутствие $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $F^-$ и $C_2O_4^{2-}$. К. Яцимирский

**32179. Полярографические методы анализа неорганических соединений. Полярография германия. Исибаси, Сато.** Chemistry (Japan), Кагаку, 1957, 12, № 10, 712—716 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 15 назв. Ф. Судаков

**32180. Фотометрическое определение титана в сталях при помощи хромотроповой, галловой и пирогаллолкарбоновой кислот. Зоммер** (Fotometrické stanovení titanu kyselinou chromotropovou, gallovou a pyrogallolkarbonovou v ocelích. Sommer Lumír), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 875—879 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 6, 1793—1798 (нем.; рез. русск.)

Спектрофотометрически изучены цветные р-ции $Ti^{4+}$ с *о*- и *пери*-дифенолами и разработан быстрый метод фотометрич. определения Ti в легированных сталях, содержащих 0,1—1% Ti, ≤9,8% Ni и ≤19,5% Cr. В качестве реактивов применяют хромотроповую (I), галловую (II) или пирогаллолкарбоновую (III) к-ты. Удаление легирующих элементов необязательно. Мешающее влияние $Fe^{3+}$ устраняют восстанавливанием аскорбиновой к-ты в кислой среде при 60—70°. Если присутствуют большие кол-ва Mo и W, то Ti (вместе с Fe) выделяют после окисления хлорной к-той в виде гидроокиси. Для определения Ti наиболее пригодной оказалась I. Цветную р-цию Ti с I проводят в формиатном буферном р-ре при pH 3,1—3,4. Наряду с красным комплексом $TiR_3$ (R — анион I) образуется при этом оранжевый комплекс $Ti(OH)R_2$ в кол-ве, зависящем от ряда факторов. Поэтому фотометрирование следует производить в изосбестич. точке (466—470 *мμ*; светофильтр S 47), где оба комплекса обладают одинаковым коэф. экстинкции. Закон Бера соблюдается при 0,23—3,43 *γ/мл* Ti. 0,2 *γ/мл* Ti определяют с максим. ошибкой 2% (Ti : Fe = = 1 : 10 600). При применении II или же III фотометрируют при pH 3,5—5,8; в присутствии Fe pH должен быть ≤3,6. Закон Бера соблюдается при 0,6—4 *γ/мл* Ti. Максимумы светопоглощения находятся в УФ-области спектра; для фотометрирования в видимой области спектра подходят длины волн 420—430 *мμ* (светофильтры S 43 или S 42). Приведены подробные методики определения Ti. Karel Kámen

**32181. Спектрохимические определения малых количеств ниобия в рудах и продуктах их перера-**

ботки. **Недлер В. В.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1336—1337

Пробу 3—5 *г* обрабатывают плавиковой к-той с добавкой $H_2SO_4$. Nb осаждают 1%-ным р-ром таннина с использованием $SnCl_4$ (5—6 *мг*) в качестве коллектора; осадок с фильтром прокаливают при 1000°. К полученной смеси окислов 30—50 *мг* с повышенной конц-ией $Nb_2O_5$ прибавляют 500 *мг* кварца, содержащего 1% $ThO_2$ (внутренний стандарт), и измельченный порошок просыпают из вибрирующего лоточка в пламя дуги переменного тока. Используют горизонтально расположенные угольные электроды с промежутком 5 *мм*. Под дугой помещают патрубок вытяжной вентиляции. Сила тока 16 *а*, экспозиция 30 сек. Спектры фотографируют на спектрографе Хильгера E-384 с 3-линзовым освещением. Градуировочные графики строят в координатах $\Delta S$, $\lg C$ по линиям Nb 3163,4—Th 3154,7 А при 0,02—0,4% Nb и Nb 2927,8 — Th 2942,8 А при 0,08—1,0% Nb. Воспроизводимость результатов анализа характеризуется квадратичной ошибкой ± 13,4%; ошибка только спектрального анализа ± 4,5%. При испарении проб из канала электрода ошибки анализа возрастает в 2,5 раза. Т. К.

32182. **Анализ чистых металлов. Определение примеси тантала в цирконии и ниобии. Назаренко В. А., Шустова М. Б.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1283—1286

Описан метод фотометрич. определения Та в металлич. Zr и Nb, основанный на измерении светопоглощения стабилизированного желатиной колл. р-ра комплексного соединения Та с 9-(*n*-диметиламинофенил)-2,3,7-триокси-6-флуороном (I). При определении Та в цирконии навеску ~1 *г* растворяют в HF (1 : 1), р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в 20 *мл* смеси 4 *M* $HNO_3$ и 1 *M* HF при нагревании, переносят в делительную воронку и экстрагируют 2 раза порциями по 10 *мл* смеси ацетона и изобутанола, добавляя для расслаивания жидкости 10 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2SO_4$. Соединенные экстракты 2 раза промывают порциями по 15 *мл* промывной жидкости (смешивают 30 *мл* смеси 4 *M* $HNO_3$ и 2 *M* HF, 20 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2SO_4$, 20 *мл* изобутанола и 20 *мл* ацетона, взбалтывают 1 мин., отстаивают, разделяют слои и водн. слой используют в качестве промывной жидкости), выпаривают с 10 *мл* 5%-ного р-ра $H_3BO_3$ и 1 *мл* конц. $H_2SO_4$, остаток сплавляют с 0,5 *г* $K_2S_2O_7$, плав растворяют в 5 *мл* 4%-ного р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$, прибавляют 2 капли 0,2%-ного р-ра α-динитрофенола, нейтрализуют 1 н. р-ром KOH до бледно-желтой окраски, добавляют 2,5 *мл* 2 н. HCl и разбавляют водой до 50 *мл*. К 10—20 *мл* полученного р-ра прибавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра желатины, 1 *мл* 0,05%-ного спирт. р-ра I и разбавляют спец. р-ром (10 *г* $K_2S_2O_7$ плавят, охлаждают, растворяют при нагревании в 100 *мл* 4%-ного р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$, разбавляют водой до 250 *мл*, нейтрализуют 1 н. р-ром KOH по α-динитрофенолу, добавляют 50 *мл* 2 н. HCl и разбавляют водой до 1 *л* до ~25 *мл*, выдерживают 5 мин. в кипящей водяной бане, охлаждают на воздухе, через 3 часа добавляют 1 *мл* 3%-ной $H_2O_2$, объем р-ра доводят р-ром для разбавления точно до 25 *мл*, перемешивают и фотометрируют через 10 мин. со светофильтром S-53 (530 *мμ*), используя в качестве р-ра сравнения смесь 23 *мл* р-ра для разбавления, 1 *мл* р-ра желатины и 1 *мл* р-ра I. При определении Та в ниобии Та предварительно отделяют осаждением в форме соединения с I, затем прокаливают до $Ta_2O_5$, сплавляют с $K_2S_2O_7$, растворяют в р-ре $(NH_4)_2C_2O_4$ и далее продолжают, как описано выше. Определяют 0,002% Та в ниобии и цирконии при навеске 1 *г*. Р. Моторкина

32183. **Новые возможности отделения и определения рения. Петровский** (Nová možnost dělení a stanovení rhenia. **Patrovský Věnceslav**), Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1295—1299 (чешск.); Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 1, 91—96 (нем.; рез. русск.)

Изучен и модифицирован фотометрич. роданидный метод определения Re(7+) (Hoffman J. H., Lundell G. E. F., J. Research Natl. Bur. Standards, 1937, 18, 629; 1939, 22, 465; 23, 497). Оптич. плотность р-ра окрашенного комплекса Re с $SCN^-$ (0,2 *мг* Re, 6—10 *мл* конц. HCl, 5—15 *мл* 20%-ного р-ра KSCN и 0,4—1 *мл* 20%-ного р-ра $SnCl_2$ в HCl, 1 : 1, в 50 *мл* конечного р-ра) в отличие от р-ров подобных комплексов U, Bi, Nb и др. постоянна во времени. Максимум светопоглощения комплекса находится при 435 *мμ*. Водн. р-ры комплекса окрашены слабее, чем эфирные. Мешающее влияние элементов, дающих с $SCN^-$ цветные р-ции, можно устранить или отделением соответствующих окрашенных продуктов р-ции на основе их нерастворимости в эфире (Bi, U, Pt), или обесцвечиванием при помощи $F^-$ (Ti, Nb, Ta и частично Fe), или восстановлением с помощью $SnCl_2$ (Fe, Cu, Au). Роданидные комплексы Ta, Nb, Ti, Mo, Cu, Au, Se, Te и частично Fe, Co и W можно извлекать эфиром без предварительного восстановления, но подобные комплексы Re, Pt, (W, Mo) и Co — только после восстановления. Из сказанного следует, что практически единственным элементом, мешающее влияние которого нельзя устранить, является Pt. Предварительное избирательное восстановление Mo(6+) при помощи Hg перед экстрагированием эфиром мешающего роданидного комплекса Mo не является необходимым. Mo от Re вплоть до соотношения 0,1 *мг* Re : 100 *мг* Mo можно отделить экстрагированием Mo(6+) эфиром; для предотвращения потерь Re необходимо присутствие небольшого кол-ва $Fe^{3+}$. Большой избыток $H_3PO_4$ мешает экстрагированию. При очень большом кол-ве Mo определяют Re осаждением сероводородом в среде $NH_4OH$; для выделения следов $Re_2S_7$ прибавляют небольшое кол-во $Zn^{2+}$ в качестве коллектора. Cu и Sb удаляют порошкообразным Fe. Приведены подробные методики определения Re в молибдените, пиролюзите, силикатах, Fe-рудах и других материалах. Karel Kámen

32184. **Определение железа в форме хлорокомплекса методом УФ-спектрофотометрии. Исибаси, Сигэмацу, Ямамото, Табуси, Китагава** (Ultraviolet spectrophotometric determination of iron (III) as chloro-complex. **Ishibashi Masayoshi, Shigematsu Tsunenobu, Yamamoto Yuuroku, Tabushi Masayuki, Kitagawa Toyokichi**), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 5, 433—437 (англ.)

150—200 *мг* анализируемого сплава растворяют в 4 *M* $HClO_4$ при нагревании на песчаной бане, охлаждают, добавляют несколько капель 30%-ной $H_2O_2$ и выпаривают почти досуха. Выпаривание повторяют несколько раз, остаток растворяют в воде и разбавляют водой до 250 *мл*. К 20 *мл* полученного р-ра прибавляют 50 *мл* 6 *M* HCl, разбавляют водой до 100 *мл* и спектрофотометрируют при 340 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р, содержащий 40 ч. Fe на 1 млн. Абс. ошибка определения $\leqslant$0,4%. Метод неприменим в присутствии V (при анализе феррованадия ошибка определения Fe составляет 27%). Изучено влияние на определение Fe т-ры, конц-ии $H^+$, $Cl^-$, $Fe^{3+}$ и посторонних ионов. Присутствие $Na^+$, $K^+$, $NH_4^+$, $Co^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Mn^{2+}$ и $Al^{3+}$ не мешает определению $Fe^{3+}$, присутствие $Cu^{2+}$, $Ti^{4+}$, $Bi^{3+}$, V(5+) мешает. Детально изучено светопоглощение $Fe^{3+}$ в р-рах HCl. Установлено, что влияние конц-ии $H^+$ на светопоглощение этих р-ров незначительно при конц-ии $Cl^- > 4{,}8$ *M*. Изменение характера светопоглощения

$Fe^{3+}$ в р-рах HCl связано с образованием хлорокомплексов $Fe^{3+}$ различного состава от $[FeCl_2]^+$ до $[FeCl_4]^-$. Р. Моторкина

32185. **Определение железа с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты методом УФ-спектрофотометрии.** **Удзумаса, Нисимура, Сэо** (Ultraviolet spectrophotometric determination of iron with ethylenediaminetetraacetic acid. Uzumasa Yasumitsu, Nishimura Masakichi, Seo Toshiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 5, 438—442 (англ.)

К анализируемому р-ру, 0,1 *M* по HCl, прибавляют 0,001 *M* избыток комплексона III (**I**) и спектрофотометрируют при 260 *mμ*, используя в качестве р-ра сравнения дистил. воду. Чувствительность метода 0,0065 *γ/мл* $Fe^{3+}$. Закон Бера соблюдается до конц-ии $Fe^{3+}$ 17 ч. на 1 млн. Изучено светопоглощение комплекса $Fe^{3+}$ с I, влияние минер. к-т и посторонних ионов. Оптич. плотность р-ров комплекса $Fe^{3+}$ с I уменьшается на свету (вероятно, вследствие частичного превращения $Fe^{3+}$ в $Fe^{2+}$) и восстанавливается до первоначальной величины в темноте. Определению $Fe^{3+}$ мешает присутствие $HNO_3$, $Cu^{2+}$, $Hg^{2+}$ и $Ti^{4+}$. Спектрофотометрически подтвержден состав комплекса $Fe^{3+}$ с I (соотношение $Fe^{3+}:I = 1:1$). Р. Моторкина

32186. **Полярографическое определение железа с применением сахарозы в качестве комплексообразующего реактива.** **Маноушек** (Polarografické stanovení železa za použití sacharosy jako komplexotvorného činidla. Manoušek Osvald), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 854—860 (чешск.)

В р-ре, 1 *M* по KOH и 0,175 *M* по сахарозе, Fe обнаруживает хорошо выраженную полярографич. волну при —0,95 *в*, пригодную для аналитич. целей. Небольшие изменения конц-ии KOH и сахарозы не влияют ни на $E_{1/2}$, ни на высоту волны Fe. В присутствии комплексона III (I) $E_1/_2$ Fe становится равным —0,86 *в*. В присутствии Ca в конц-иях $> 1 \cdot 10^{-3}$ *M* наблюдается понижение предельного тока и постепенное образование новой волны при —1,17 *в*, по-видимому, принадлежащей комплексу, в составе которого содержится также и Ca. При прибавлении Mg-солей высота этой волны уменьшается и из р-ра выделяется осадок. Влияние Ca и Mg можно устранить прибавлением I. $Mn^{3+}$ восстанавливается при —0,49 *в*. При окислении $Mn^{2+}$ до $Mn^{3+}$ действием O образуется $H_2O_2$, волна которой повышает предельный ток Fe. Через некоторое время $H_2O_2$ в присутствии Fe разлагается, но высота волны Fe в результате этой р-ции понижается до значения, более низкого, чем в отсутствие Mn. Для устранения Mn и $H_2O_2$ к р-ру, содержащему Mn, Fe и сахарозу, предварительно прибавляют **I**, удаляют O и р-р подщелачивают. $Zn^{2+}$ и $PO_4^{3-}$ не мешают. Cu и Pb не мешают при низких конц-иях. Однако в р-рах, содержащих I, Cu и Pb мешают, так как их волны в этом случае сливаются с волной Fe. К 3 *мл* пробы, содержащей Ca, Mg и Mn ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ *M* Fe), прибавляют 2 *мл* 0,875 *M* сахарозы, 1—2 *мл* 0,45 *M* р-ра I, 1 *мл* 10 *M* KOH, 0,5 *мл* 0,1%-ного р-ра декстрана (для добавления максимумов) и воду до 10 *мл*, удаляют O и полярографируют. Если отсутствуют Pb и Cu, то сначала р-р обрабатывают порошкообразным Zn в слабокислой среде. Petr Zuman

32187. **Определение гелия и водорода в природном газе методом газовой хроматографии.** **Тот, Граф** (Földgázok hélium- és hidrogéntartalmának meghatározása elúciós kromatográfiával. Tóth József, Gráf László), Magyar kém. folyóirat, 1957, **63**, № 8, 216—221 (венг.; рез. нем.)

При определении He и H, в природном газе применяют установку, состоящую из охлаждаемой сухим льдом (до —70°) сорбционной колонки в виде ряда колен общей длиной 310 *см* и диам. 7 *мм* с Nuxit — AL на угле (размер зерен 0,75 *мм*), интерферометра и бюретки для измерения объема уходящего газа. После промывания установки сухим $CO_2$ 500—1000 *мл* исследуемого газа пропускают через колонку. При этом сорбируется 700—200 *мл* газа в зависимости от содержания в нем углеводородов. После окончания сорбции через колонку пропускают сухой $CO_2$ и одновременно снимают хроматограмму. Если в исходном газе содержится $\leqslant 25\%$ $N_2$, то He количественно отделяется от $N_2$ и количественно определяется по полученной хроматограмме. Определена зависимость между площадью под выходной кривой He и содержанием He в газе. Если содержание $N_2$ в газе $> 25\%$, то He отделяется неполностью. При анализе искусств. смеси $CO_2 + He + N_2$ первые 300 *мл* газовой смеси, выходящей из колонки, содержат весь He. Поэтому эту фракцию пропускают через KOH для поглощения $CO_2$, а оставшуюся часть (5—10 *мл*) смеси, содержащей He и $N_2$, после осушки пропускают через колонку и определяют He, как описано выше. Определение $H_2$ производят аналогичным образом. Первые 900 *мл* уходящего газа содержат, кроме He, все кол-во $H_2$. Смесь $He + H_2 + N_2$, полученную после поглощения $CO_2$, пропускают через колонку и промыванием воздухом отделяют He и $H_2$. А. Хаусман

32188. **Спектральное полуколичественное определение бора в рудах и минералах.** **Масленников Б. М., Романова Л. В.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1327—1328

Анализ производят визуальным сравнением плотности почернений линий B на спектрограммах проб и эталонов. Спектры возбуждают в дуге переменного тока между Cu-электродами. В отверстие одного из электродов глубиной 3 *мм* помещают пробу. Чувствительность определения B по линиям 2496,7 и 2497,7 Å равна 0,001%. Присутствие $> 5\%$ Fe мешает определению B. Щел. металлы при конц-иях $> 2\%$ снижают интенсивность линий B. Г. Кибисов

32189. **Количественное определение следовых количеств двуокиси углерода в воде.** **Дженнингс, Осборн** (Quantitative determination of traces of carbon dioxide in water. Jennings P. P., Osborn E. M.), Analyst, 1957, **82**, № 979, 671—676 (англ.)

Пробу воды 10 *л*, содержащую 0,01—0,10 *мг/л* $CO_2$ и подкисленную 50 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 1), продувают в течение 1 часа нагретым до 40° воздухом, не содержащим $CO_2$ и непрерывно циркулирующим под действием диафрагмового насоса через титрационную ячейку (ТЯ), в которой содержатся $\sim 100$ *мл* свободной от $CO_2$ воды и 1 *мл* 0,1 н. NaOH. По истечении указанного времени циркуляцию воздуха прекращают и pH р-ра в ТЯ, первоначально имевшего pH $\sim 11$, добавлением 0,01 н. $H_2SO_4$ устанавливают на уровне 8,3 (при этом значении pH $CO_2$ находится в р-ре в форме иона $HCO_3^-$). Дальнейшее титрование 0,01 н. р-ром $H_2SO_4$ до pH 5,0, при котором весь $HCO_3^-$ разлагается с выделением $CO_2$, проводят снова в токе свободного от $CO_2$ воздуха, выпуская его теперь в атмосферу. В заключение проводят контрольное титрование, вводя в ТЯ еще 1 *мл* 0,1 н. NaOH. По суммарному кол-ву 0,01 н. р-ра $H_2SO_4$, затраченного на титрование между значениями pH 8,3 и 5,0, вычисляют содержание $CO_2$ в пробе воды; 1 *мл* 0,01 н. $H_2SO_4$ соответствует 0,44 *мг* $CO_2$. При проверке метода по стандартным р-рам $Na_2CO_3$ получены хорошие результаты; стандартное отклонение результатов составляет 0,0016 *мг/л* (стандартное отклонение для аппаратуры при контрольных опытах 0,0009 *мг/л*). Продолжительность одного определения 3 часа. Описанным

методом. $CO_2$ в котловой воде определяют с ошибкой ± 0,003 *мг/л* при содержании в 10 *мл* пробы ⩽1 *мг* $CO_2$. Для больших кол-в $CO_2$ метод непригоден.

А. Горюнов

32190. **Определение фосфорной кислоты. Наканиси, Сэкино, Нагура** (Nakanishi S., Sekino K., Nagura K.), Сэйкагаку, J. Japan. Biochem. Soc., 1956, 28, № 9, 574—576 (японск.)

Описан метод, основанный на фотометрировании желтой формы фосфоромолибденовой гетерополикислоты, экстрагированной изобутиловым спиртом (I). В пробирку с пробкой наливают 1 *мл* 10%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$, 1 *мл* 5 н. $H_2SO_4$ и 4 *мл* I, охлаждают в ледяной бане, в пробирку вводят 1 *мл* анализируемого р-ра и энергично взбалтывают в течение 10—15 сек. Окрашенный слой I отделяют и фотометрируют при 380—430 *мμ*. Кол-во P находят по калибровочному графику.

Ким Су Ен

32191. **Электрохимическое определение кислорода в спиртовых растворах и смесях органических растворителей. Тёдт, Питрулла** (Über die Durchführung elektrochemischer $O_2$-Messungen in alkoholischen Lösungen und organischen Lösungsgemischen. Tödt F., Pietrulla W.), Z. Naturfosch., 1957, **12b**, № 8-9, 593—594 (нем.)

Ранее описанный электрохим. метод (РЖХим, 1956, 16400) применен для определения O в р-рах $CH_3OH$ и $C_2H_5OH$. Необходимую электропроводность р-ров создавали введением LiCl. При применении в качестве электродов Pt—Cd, Au—Zn, Au—Cd и Au(Hg)—Zn получены примерно одинаковые калибровочные графики. Установлена также возможность электрохим. определения O в смесях органич. р-рителей ($CH_3OH$ с бензолом, ацетоном).

Е. Гальперин

32192. **Простой метод микроопределения сульфата. Эгами, Такахаси** (A simple method of sulfate microdetermination. Egami Fujio, Takahashi Noriko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 5, 442—444 (англ.)

Описан быстрый и простой косвенный метод определения $SO_4^{2-}$, основанный на последовательном осаждении $SO_4^{2-}$ в форме $BaSO_4$, а избытка $BaCl_2$ в форме $BaCrO_4$ и фотометрировании избытка $CrO_4^{2-}$. К ~ 6 *мл* нейтрализованного анализируемого р-ра, содержащего 10—300 γ S в форме $SO_4^{2-}$, прибавляют 1 *мл* 0,01 *M* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и через 1 час 2 *мл* 20%-ного р-ра $CH_3COONa$, выдерживают 20 мин. в ледяной бане, прибавляют 1 *мл* 0,005 *M* $K_2Cr_2O_7$, перемешивают, разбавляют водой до 10 *мл*, снова охлаждают 20 мин. и центрифугируют. К 2 *мл* центрифугата прибавляют 1 *мл* 1 н. NaOH, разбавляют водой до 10 *мл* и фотометрируют при 375 *мμ*. Изучено светопоглощение кислых и щел. р-ров хромата. Метод применен к определению $SO_4^{2-}$ в природных водах и некоторых органич. сульфатах.

Р. Моторкина

32193. **Влияние коллоидного органического вещества на осаждение сульфата бария. Модифицированный метод определения растворимого сульфата в почвах. Хесс** (The effect of colloidal organic matter on the precipitation of barium sulphate and a modified method for determining soluble sulphate in soils. Hesse P. R.), Analyst, 1957, 82, № 979, 710-712 (англ)

Из числа известных методов для серийного определения растворимого сульфата (I) в почвах автор считает наиболее подходящим метод Чезнина и Йена (Chesnin L., Yien C. H., Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 1950, 15, 149), в котором I из почвенных проб извлекают с помощью ацетатного буферного р-ра. Однако существенным недостатком этого метода является то, что извлечение I сопровождается экстракцией значительных кол-в органич. в-ва (OB), приводящей к получению ошибочных результатов. При малых кол-вах I (0—10 *мг/л* S в р-ре) OB действует как защитный коллоид и приводит к заниженным результатам, а при больших кол-вах I OB соосаждается с $BaSO_4$ и вызывает получение завышенных результатов, причем тем более, чем выше конц-ия I. Последнее обстоятельство имеет особенно важное значение при анализе удобренных I верхних слоев почвы. Попытки удаления OB из ацетатного экстракта встряхиванием с активированным углем или разрушением сильными окислителями не достигают цели; применение метода анионного обмена, хотя и эффективно, но крайне трудоемко. Автор предлагает удалять OB из ацетатного экстракта соосаждением с $Fe(OH)_3$. В результате этой операции, отнимающей очень мало времени, не только устраняется влияние мешающих коллоидов, но одновременно удаляются также другие мешающие в-ва, в том числе и ионы Fe, присутствующие в почвах. Получаемые результаты весьма удовлетворительны.

А. Горюнов

32194. **Быстрое определение селенита с помощью феррицианида калия. Шоймоши** (Szelenit gyors meghatározása káliumferricianid mérőoldattal. Solymosi Frigyes), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 11, 313—316 (венг.; рез. англ.)

Разработан новый простой метод определения $SeO_3^{2-}$, основанный на окислении $SeO_3^-$ до $SeO_4^{2-}$ феррицианидом К. Р-ция окисления идет с заметной скоростью в сильно щел. среде (3,5—5 н. по NaOH или 2,3 н. по KOH) при нагревании (55—65°), но пригодной для титрования она становится лишь в присутствии катализатора, $OsO_4$. Анализируемый р-р нагревают до 55—65°, прибавляют 3 капли 0,01 *M* р-ра $OsO_4$ и титруют 0, *M* р-ром $K_3Fe(CN)_6$. Конечную точку титрования определяют или методом с резкой конечной точкой или потенциометрически. Ошибка определения 0,15—0,2%. Подробно изучено влияние посторонних ионов. Мешают все ионы, окислительные потенциалы которых ниже, чем окислительный потенциал реактива. Аммиак (> 0,02 н.), теллураты и теллуриты связывают катализатор. В присутствии $Hg^{2+}$ и Tl конечную точку титрования можно определить только потенциометрически.

И. Криштофори

32195. **Хроматографический полумикроанализ газов. XIII. Разделение хлора, брома и йода. Янак, Недорост, Бубеникова** (Chromatografická semimikroanalysa plynu. XIII. Dělení chloru, bromu a jodu. Janák Jaroslav, Nedorost Miroslav, Bubeníková Věra), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 890—894 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 6, 1799—1804 (нем.; рез. русск.)

Определены характеристич. элюционные объемы (хроматографич. спектры) $Cl_2$, $Br_2$ и $J_2$ на силикагеле при 15—140°. Разработан полярографич. метод индикации галогенов после их хроматографич. разделения, основанный на повышении высоты волны $Ti^{4+}$ после поглощения галогена в р-ре $Ti^{3+}$. Применяли термостатированную колонку и микрополярограф Гейровского с капельным Hg-электродом. В качестве газа-носителя использовали $N_2$ или $CO_2$. Изучено влияние длины колонки и т-ры на разделение отдельных галогенов. Установлено, что наилучшие результаты получаются при применении подвижной печки, позволяющей удалить остатки отдельных галогенов, сильно задерживаемых адсорбентом. Описанный метод особенно пригоден для разделения смесей галогенов, содержащих небольшое кол-во одного галогена наряду с большим кол-вом другого. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 68611.

Karel Setínek

32196. **Амперометрическое титрование и автоматическая регистрация количества остаточного хлора. Уир** (Amperometric titration and chlorine residual recording. Weir F. Morley), Water and Sewage

Works, 1957, 104, Refer. and Data Number, 213—215 (англ.)
См. РЖХим, 1956, 75343.

32197. **Йодометрия. IV. Определение йодидов в присутствии бромидов.** Секереш (Jodometriás vizsgálatok. IV. Jodidinok meghatározása bromidionok mellett. Szekeres László), Magyar kém folyóirat, 1957, 63, № 11, 320—321 (венг.; рез. нем.)

При йодометрич. определении $J^-$ в присутствии $Br^-$ (РЖХим, 1955, 11895) $J^-$ окисляют до $JO_3^-$ хлорной водой, р-р подщелачивают твердым $NaHCO_3$ (5—6 *г*), образующиеся при этом $ClO^-$ и $BrO^-$ избирательно восстанавливают действием 15—20 *мл* 3%-ной $H_2O_2$ при нагревании на водяной бане в течение 10—15 мин. и $JO_3^-$ определяют йодометрически. Вместо $H_2O_2$ можно применять также $Na_2C_2O_4$ (0,2 н. р-р). Точность определения $J^-$ достаточно высокая даже при сильных конц-иях $Br^-$. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 24853. И. Криштофори

32198. **Потенциометрическое определение феррицианидов при помощи солей $Cr^{3+}$. Балей, Роушар** (Příspěvek k potenciometrickému stanovení ferrikyanidu solemi $Cr^{3+}$. Balej Jan, Roušar Ivo), Chem listy, 1957, 51, № 5, 965—967 (чешск.)

Описан метод, основанный на восстановлении $Fe(CN)_6^{3-}$ до $Fe(CN)_6^{4-}$ при помощи $Cr^{3+}$. Титрование проводят 0,1 н. р-ром $KCr(SO_4)_2$ в сильнощел. среде (3—4 н. по KOH) и повышенной т-ре (50°). В этих условиях происходит быстрое и колич. восстановление $Fe(CN)_6^{3-}$, но одновременно наблюдается также и частичное разложение $Fe(CN)_6^{3-}$ под действием $OH^-$. Для устранения ошибки, связанной с разложением $Fe(CN)_6^{3-}$, необходимо установить титр рабочего р-ра $Cr^{3+}$ по чистому $K_3Fe(CN)_6$ и при этом соблюдать такие же условия титрования, как и при анализах. Точки перегиба на кривой титрования лежит при 0 *мв* (относительно насыщ. $Hg_2Cl_2$-электрода); изменение потенциала вблизи точки эквивалентности составляет ~ 120 *мв* на 0,1 *мл* титрующего р-ра. При расходовании 5—25 *мл* титрующего р-ра ошибка определения ± 0,2%, а при расходовании 1—5 *мл* титрующего р-ра ± 0,8%. Присутствие $Fe(CN)_6^{4-}$ не мешает. Karel Kámen

32199. **Методы определения гидросульфита натрия. Гёбель, Розейра** (Consideracões em tôrno dos métodos de análise do hidrossulfito de sódio. Goebel E.-F., Roseira A.), Rev. quím. industr., 1957, 26, № 303, 20—22 (порт.)

Описан метод определения $Na_2S_2O_4$, основанный на превращении некоторых азо-красителей (азокрасного, прямого синего 2 В, амаранта) в присутствии $Na_2S_2O_4$ в щел. среде в бесцветные продукты (соответственно Na-соль 2-амино-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты, Na-соль амино-Н-кислоты и Na-соль 1-амино-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты). Кол-во $Na_2S_2O_4$ определяют фотометрированием избытка указанных красителей, остающегося после восстановления гидросульфатом Na. Установлено, что 1 *M* $Na_2S_2O_4$ обесцвечивает равные объемы 0,5 *M* р-ров азокрасного и амаранта и 0,25 *M* р-ра прямого синего 2В. Т. Леви

32200. **Количественное определение легирующих элементов в стали рентгено-флуоресцентным методом.** Крехтер, Егер (Quantitative Ermittlung von Legierungselementen im Stahl mit der Röntgen-Fluoreszenz-Spektralanalyse. Krächter Hans, Jäger Willi), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 10, 633—639 (нем.)

Изучено влияние толщины образца и продолжительности измерения интенсивности линий на точность рентгено-флуоресцентного анализа легированных сталей; толщина образца должна быть $\leqslant 1$ *мм*. Установлено наличие линейной зависимости интенсивности аналитич. линий легирующих элементов от их содержания в стали. Зависимость относительной интенсивности линии Cr-*K*α от содержания Ni и Mo изучена количественно. На основе качеств. исследования взаимного влияния Mo, Mn, V, Nb, Ta, Cr и Ni, сделан вывод, что точный учет этого влияния практически невозможен. Рекомендуется поэтому иметь набор эталонных сталей точно известного состава (приведена таблица хим. состава легированных сталей, используемых в качестве эталонов). При содержании в стали > 1% определяемого элемента и небольшом отклонении состава анализируемой стали от состава эталона ошибка составляет ~2%. При анализе обычных торговых сталей получены результаты, совпадающие с данными хим. анализа. Подробно описаны примененные для анализа спектрометр и держатель образцов. Л. Смирнова

32201. **Опыт применения метода расчетных графиков при спектральном анализе быстрорежущей стали и бронз АЖ-9-4. Кушаева Р. И., Кунгурова А. В.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1357—1360

Вследствие отсутствия комплекта эталонов для спектрального анализа быстрорежущих сталей применен метод расчетных графиков (РЖХим, 1956, 65218). Анализ производили на среднем кварцевом спектрографе при возбуждении спектров в высоковольтной конденсированной искре. Наклон градуировочных графиков в координатах $\Delta S$, $\lg C$ определяли расчетным путем. Приведены примеры подробного расчета наклона графиков, аналитич. линии и прочие условия анализа. Средняя ошибка анализа колеблется в пределах 0,9—5% в зависимости от элемента, причем данные хим. анализа условно приняты за достоверные. Проверка наклона расчетных графиков и графиков, построенных по эталонам, показала расхождение в значениях углового коэф. в пределах 0,5°—2,5°. Г. Кибисов

32202. **Анализ карбидов, экстрагируемых из стали.** Хобсон (Analysis of carbides extracted from steel. Hobson J. D.), Analyst, 1957, 82, № 979, 706—710 (англ.)

При анализе карбидов (К), извлекаемых из стали электролитич. методом, часто наблюдаются расхождения при сбалансировании результатов, значительно превосходящие ошибки опыта и иногда достигающие почти 30%. Произведенный автором анализ возможных источников ошибок: 1) неполнота определения всех компонентов стали, 2) окисление остатка К воздухом после их получения и 3) окисление К в процессе электролитич. выделения показал, что первые 2 источника не могут по порядку величины объяснить наблюдающиеся расхождения и что ответственным за последние является 3-й источник ошибок. Предпринятые автором попытки прямого обнаружения присутствия окисных пленок на поверхности частичек К рентгенографич. анализом не дали положительных результатов, но электронномикрографич. анализом удалось установить, что частички К имеют диам. 160 A (т. е. состоят всего из ~70 атомов), и показать, что при таких размерах сферич. частицы, покрытые даже мономолекулярной пленкой окисла, содержат уже 3—5% O, а плоские или дендритообразные — намного больше. Прямое определение O в ряде экстрактов К подтвердило эти заключения. Для уменьшения ошибок автор рекомендует вместо обычно применяемого для выделения К электролита, состоящего из 10%-ного спирт. р-ра HCl, использовать аналогичный р-р HBr или HF. В этих электролитах значительно меньше вероятность взаимодействия атомарного O с K, и результаты анализа становятся ближе к теоретическим. А. Горюнов

32203. **К вопросу о воспроизводимости спектрального анализа шлаков при работе с фульгураторами разных конструкций. Налимов В. В.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1351—1355

С целью испытания различных способов введения р-ров в разряд исследована величина ошибки, характеризующей воспроизводимость результатов определения Ca, Si, Al, Mn, Mg и Fe в р-рах шлаков. Плавень, состоящий из 2 ч. соды и 3 ч. буры, смешивают с 0,1 *г* шлака в соотношении 5 : 1, смесь выщелачивают соляной к-той (1 : 3) и разбавляют водой до 100 *мл*. В полученный р-р вводят $K_2Cr_2O_7$ (внутренний стандарт) и возбуждают спектр в разряде конденсированной искры от генератора, работающего по сложной схеме. При различных способах введения р-ров в разряд величина ошибки может варьировать более чем на 1 порядок величины. Лучшие результаты получены с капиллярным фульгуратором из угля при диаметре притупленного конца верхнего угольного электрода, равном 3,0 *мм* (диам. нижнего электрода 2,5 *мм*, диам. капилляра 1,5 *мм*). Нижний электрод опущен в жидкость, его рабочий конец выступает над р-ром на 8,0 *мм*. Сходные результаты получены также с угольным штырьковым электродом в виде сплошного цилиндра диам. 3,1 *мм*, выступающего из р-ра на 0,5 *мм*. Сосуд диам. 3 *см* сделан из эбонита, электрод в сосуде укреплен с помощью резиновой муфты. Эффект обыскривания выражен слабо. Установлено, что вращающийся Cu-электрод дает низкую воспроизводимость анализа. Отрицательный результат получен с чашечным угольным электродом.

Г. Кибисов

32204. **Спектральный анализ бериллия. Поляков П. М., Русанов А. К., Блох И. М.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1320—1323

Описаны методы определения малых кол-в примесей в бериллии после перевода металла в окись без спец. предварительной хим. подготовки пробы. Навеску бериллия сжигают в кварцевой лодочке в печи Марса в токе влажного $O_2$ при 900°. Готовят серии эталонов для полуколич. определения 28 элементов и для колич. определения: а) B, Cr, Sn; б) Al, Mg, Mn, Fe, Si, Pb, Cu, Ni; в) W, Zn, Mo; г) Ca, K, Li, Na, Ba — смешением основы (специально очищ. окись Be) с окислами соответствующих элементов. Для каждой серии эталонов подобраны условия испарения с учетом летучести элементов. При полуколич. анализе с визуальной оценкой почернения линий спектры эталонов и проб фотографируют сначала для легколетучих элементов, затем, не прерывая экспозиции, для остальных элементов. При колич. анализе спектры возбуждают в аноде при 10 *а* и фотографируют на среднем спектрографе ИСП-22 на пластинках «спектральные», тип II (для серии в тип III). Спектры для серии г фотографируют на стеклянном спектрографе ИСП-51, пластинки «панхром» (для «К» инфрахром). При определении элементов серий (а) и (в) в пробу добавляют 1% окиси Ga как носителя, а при определении элементов серии (б) пробу смешивают в соотношении 1 : 1 со смесью 25% BaO, 73% угольного порошка и 2% $SnO_2$. При определении Li пробу смешивают с 20% $Na_2CO_3$, а при определении K — с 5% $Na_2CO_3$. Для серии а изготовляют угольный безборный электрод с утоненной шейкой. Градуировочные графики строят в координатах $S$, $\lg C$. Вероятная ошибка анализа 7—18% (в зависимости от элемента). Г. Кибисов

32205. **Спектральный анализ сплавов на основе свинца и олова при искровом возбуждении спектров. Наусестер** (The spectrochemical analysis of white metals by the point to plane spark technique. Nausester Henry K.), Appl. Spectroscopy, 1957, 11, № 3, 115—119 (англ.)

Описана методика анализа чушкового свинца и олова, сплавов Pb с Ca, Ag и Sb, типографских сплавов, баббитов и припоев. Спектры возбуждают в конденсированной искре при емкости 0,006 *μф* и индуктивности 1,5 *мгн*. Вспомогательный промежуток 2 *мм*, число разрядных цугов 120 в 1 сек. Спектры фотографируют на 1,5-метровом дифракционном спектрографе с 960 штрихами на 1 *мм*. Дисперсия в области 2150—4350 А составляет 6,95 А/*мм* (1-й порядок). Пробы в виде готового сплава предварительно расплавляют в стальном тигле при 370—480° в течение 15 мин. при периодич. перемешивании (поверхность пробы засыпают древесным углем) и выливают в стальную форму. Отливки в форме дисков диам. 63,5 *мм* и толщиной 6,35 *мм* охлаждают, разрезают по диаметру пополам и поверхность разреза полируют. Контрэлектродом служит угольный стержень диам. 6,35 *мм*, заточенный на конус с углом 60°. Аналитич. промежуток 2 *мм*; экспозиция 10—15 сек. без обжига. Эталонами служат хим. анализированные образцы. Графики строят в координатах $\lg(I(\text{ан.})/I(\text{ср.}))$, $\lg C$ с учетом фона. Описанная методика подготовки проб и выбранные условия анализа обеспечивают почти полное исключение влияния неоднородности образцов. Получаемые результаты хорошо совпадают с данными хим. анализа. Приведены подробные таблицы аналитич. линий и определяемых конц-ий элементов по всем анализируемым сплавам. Л. Капорский

32206. **Количественный спектральный анализ песков на железо и титан. Лиходед Л. С., Рындич Н. А.,** Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 186—193

Пробу измельчают, смешивают с порошком меди (до получения смеси с 5% Cu), насыпают слоем в 2 *мм* на Cu-пластинку и зажигают дугу переменного тока с верхним Cu-электродом. Анализ производят по методу фотометрич. интерполирования или строят график в координатах $\Delta S$, $\lg C$ по линиям Fe3021—Cu3011 и Ti3088—Cu3094 А. Г. Кибисов

32207. **Быстрый метод анализа технического сульфата натрия. Борин, Сикурелла** (Metodo rapido per l'analisi del solfato di sodio commerciale. Borin Giorgio, Sicurella Nicolo), Vetro e silic., 1957, 2, № 5, 28—30 (итал.)

При анализе технич. сульфата Na влажность и нерастворимый в HCl остаток определяют весовыми методами, свободную к-ту (в пересчете на $SO_4^{2-}$) — титрованием 1 н. р-ром NaOH, NaCl — титрованием 0,1 н. р-ром $AgNO_3$, $CaSO_4$ и $MgSO_4$ комплексометрически, $Fe_2(SO_4)_3$ — фотометрически салицилатным методом при pH 2—3 и $Al_2(SO_4)_3$ — фотометрически с помощью алюминона. Содержание $Na_2SO_4$ вычисляют по разности между общим кол-вом сульфатов (общее кол-во сульфатов определяют осаждением солянокислым р-ром $BaCrO_4$ с последующим титрованием избытка $CrO_4^{2-}$ р-ром $Na_2S_2O_3$ после подкисления фильтрата и прибавления KJ) и суммарным кол-вом свободной к-ты (в пересчете на $SO_4^{2-}$) и сульфатов, присутствующих в форме $CaSO_4$, $MgSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ и $Al_2(SO_4)_3$. Продолжительность анализа $\leqslant 4$ часа. Описанная методика применима для анализа объектов стекольной пром-сти. Т. Леви

32208. **Способы определения ионов водорода и нитрата (Усовершенствование метода Мауха для полумикроопределения pH и метода Винклера для определения нитрата с помощью бруцина). Энц** (Hidrogénion és nitrátion meghatározási módszerek (A Maucha-féle félmikro pH meghatározási, valamint a Winkler-féle brucinos nitrátmeghatározási módszerek módosítása). Entz Béla), Magyar tud. akad. Tihanyi biol. kutatóintézet. évk., 1955—1956 (1957), 24, 67—70 (венг.; рез. русск., нем.)

Метод Мауха (Maucha R., Winkler Lajos vízvizsgálo módszereinek alkalmazása a limnológiában. Budapest, 1930, 1—247), заключающийся в сравнении окраски исследуемой воды с окраской стандартного р-ра после прибавления определенного кол-ва фенолфталеина (I), не дает точных результатов в области pH 8,3—8,8. Установлено, что точность определения pH этим методом значительно повышается при изменении конц-ии I. К исследуемой природной воде прибавляют 20 капель 0,25%-ного спирт. р-ра **I**, а к стандартному р-ру ($Na_2CO_3$ + сегнетова соль + вода) 0,05%-ный спирт. р-р I до сравнения окрасок. Искомое значение pH находят по таблице, зная кол-во прибавленных капель р-ра I к стандартному р-ру. При определении $NO_3^-$ методом Винклера к 2,5 *мл* анализируемой пробы прибавляют бруцин в виде р-ра в $CHCl_3$ (6 капель) и 2 капли конц. $H_2SO_4$, подслаивают с помощью 7,5 *мл* конц. $H_2SO_4$, осторожно перемешивают и возникающую окраску сравнивают со шкалой стандартов. Определение $NO_3^-$ можно заканчивать также колориметрич. титрованием; для этого в пробирку для сравнения вводят по каплям р-р $KNO_3$ (0,5 *мг/мл* $NO_3^-$) до одинаковой окраски. Определяют 1—60 *мг/л* $NO_3^-$; ионы $NO_2^-$ мешают. И. Криштофори

32209 К. **Анализ газов в химической промышленности. Блаженнова А. Н., Ильинская А. А., Рапопорт Ф. М.** Перев. с русск. (Analiza gazelor în industria chimica. Blajenova A. N., Ilinskaia A. A., Rapoport F. M. Trad. din limba rusa. Bucureşti, Ed. tehn., 1957, 376 p., il.) (рум.)

## АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *А. А. Черкасский*

32210. **Применение хлористого йода в аналитической химии. VIII. Определение некоторых аналитически важных органических веществ. Чигалик, Теребова** (Použití chloridu jodného v analytické chemii. VIII. Stanovení některých analytický významných organických látek. Číhalík Jaroslav, Terebová Květa), Chem. listy, 1957, 51, № 2, 272—277 (чешск.); Collect. czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 1, 110—115 (нем.; рез. русск.)

Потенциометрическое титрование р-ром JCl, описанное в предыдущих сообщениях, использовано для определения меркаптобензотиазола (I), 8-оксихинолина (II) и антраниловой к-ты (III). I реагирует по ур-нию $2C_7H_4SN \cdot SH + J^+ \rightarrow C_7H_4SN \cdot S{-}S \cdot NSH_4C_7 + J^- + 2H^+$. Во второй стадии р-ции JCl окисляет $J^-$ до $J_2$. Соответственно кривая титрования имеет 2 скачка потенциала; для аналитич. определения можно пользоваться обеими точками титрования. Образование $J_2$ позволяет титровать в присутствии крахмала. Титруют в нейтр. или слабокислой среде. **II** реагирует по ур-нию $C_9H_7ON + 2J^+ \rightarrow C_9H_5ONJ_2 + 2H^+$ (йодирование II до 5,7-дийодпроизводного) и непосредственно потенциометрически титруется р-ром JCl в очень разб. ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ *M*) р-ре при pH > 2, регулируемом прибавлением $NH_4OH$. Титрование **III** протекает по ур-нию $C_7H_7O_2N + 2J^+ \rightarrow C_7H_5O_2NJ_2 + 2H^+$ (р-ция йодирования), лучше всего в очень разб. ($2 \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-4}$ *M*) слабокислом р-ре. **I—III** образуют нерастворимые осадки с катионами многих двух- и трехвалентных металлов, что можно использовать для колич. определения последних. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 32232. К. Kamen

32211. **Капельные реакции, основанные на синтезе роданина (родановой кислоты) Ненки. Фейгль, Жентил** (Spot tests based on Nencki synthesis of rhodanine (rhodanic acid). Feigl Fritz, Gentil Vicente), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1715—1716 (англ.)

Цветная р-ция (фиолетовое или синее окрашивание) роданина (I) с 1,2-нафтохинон-4-сульфокислотой (II) применена для открытия соединений, которые могут участвовать в образовании I и некоторых его аналогов, содержащих активную метиленовую группу, напр. монохлор(бром)уксусной к-ты (**III**); тиоцианатов, тиомочевины (**IV**) и ее N-моноалкилированных и арилированных производных, а также цианамида и его солей, легко превращающихся в тиомочевину. Для определения III к капле нещелочного р-ра прибавляют 1 каплю 1%-ного р-ра $NH_4SCN$ и выпаривают при 120° (щел. р-р предварительно подкисляют разб. HCl и выпаривают). После охлаждения добавляют 1 каплю 0,05%-ного водн. р-ра Na-соли **II** и 1 каплю 2 н. р-ра NaOH. Открываемый минимум 5 γ. Для открытия тиоцианатов щел. металлов к капле нейтр. или слабощел. р-ра прибавляют 1 каплю **III** и ведут определение, как описано выше; открываемый минимум 10 γ. Для определения **IV** и ее производных к крупинке в-ва или остатку после выпаривания прибавляют 1 каплю 10%-ного спирт. р-ра **III** и выпаривают, остаток нагревают в глицериновой бане, т-ру которой постепенно поднимают до 180°, охлаждают и заканчивают анализ, как при определении **III**, но добавляют 0.5%-ный р-р **II**; открываемый минимум 2,5—50 γ (в зависимости от производного **IV**). При определении солей дицианамида к крупинке в-ва прибавляют 1 каплю р-ра $(NH_4)_2S_n$, выпаривают и полученную IV открывают, как указано выше. Открываемый минимум 6 γ. Метод может быть использован при анализе удобрений. М. Пасманик

32212. **Микроанализ фторсодержащих органических соединений. Мазор** (Fluortartalmú szénvegyületek mikroanalízise. Mázor László), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 9, № 2, 143—150 (венг.) Обзор. Библ. 11 назв.

32213. **Микроопределение галоидов. Метод поглощения цинком. Кирстен** (Microdetermination of halogens. A zinc absorption method. Kirsten W. J.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 289—295 (англ.; рез. нем., франц.)

В-во сжигают в токе влажного $O_2$. Галоиды, а также их водородные и кислородные соединения, образовавшиеся при сжигании, количественно поглощаются гранулированным Zn; получающиеся при этом галоидные соединения Zn растворяют в разб. уксусной к-те и титруют р-ром $AgNO_3$. Кварцевую капсюлю с Pt-лодочкой, содержащей микронавеску в-ва, помещают в кварцевую трубку для сожжения. При анализе в-в, образующих золу, навеску смешивают с $V_2O_5$ и сожжение ведут при 1000—1100°. Обычно сожжение проводят при 800° в очищ. $O_2$, увлажненном пропусканием через промывалку с водой и проходящем по трубке со скоростью 50 *мл/мин*. Разложение навески заканчивается за 7—8 мин. Газы сожжения проходят через зону трубки, накаливаемую до 1000°, а затем через аппарат, наполненный гранулированным Zn, нагретым до 50°; в аппарат предварительно вводят каплю воды. По окончании сожжения Zn в поглотительном аппарате трижды промывают 25%-ным р-ром $CH_3COOH$ и водой и определяют галоид в полученном р-ре потенциометрич. титрованием 0,1 н. р-ром $AgNO_3$. В случае присутствия в в-ве S последняя поглощается цинком в виде Zn-солей различных к-т, содержащих S. Для устранения влияния S на результаты титрования, через полученный при промывании Zn р-р продувают $O_2$, уносящий летучие сернистые соединения и окисляющий остальные до $SO_4^{2-}$. Если в-во содержит J, то перед продувкой к р-ру прибавляют

$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ для предотвращения окисления йодида. Азот и фосфор не мешают. Точность определения ± 0,2 абс.%. Е. Терентьева

32214. **Микроопределение азота по Дюма. Кирстен** (Dumas microdetermination of nitrogen. Kirsten Wolfgang J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 7, 1084—1089 (англ.)

Разработан быстрый и точный метод микроопределения N, основанный на пиролизе в-ва в токе $CO_2$ и последующем сожжении образующихся газов, проходящих через капсюль из Pt-сетки, наполненный окисью никеля, слой гранулированной окиси никеля и слой гопкалита. Навеска в-ва быстро и легко вводится в трубку для сожжения с помощью спец. приспособления. Применение продувки системы $CO_2$ в обратном направлении позволяет использовать гопкалитовое наполнение для большого кол-ва анализов галоидсодержащих в-в, так как обратный ток $CO_2$ препятствует соприкосновению галоидов с гопкалитом и отравлению последнего. Помещение окиси никеля в капсюль из Pt-сетки позволяет легко заменять отработанную окись никеля свежей. Азотометр снабжен спец. головкой, позволяющей измерять объем $N_2$ сразу после сожжения. Приведены подробная схема прибора и ход анализа для твердых в-в, водн. р-ров и биологич. жидкостей. Продолжительность одного анализа 15 мин. Стандартное отклонение результатов 21 анализа ± 0,037% N (абс.). М. Виталина

32215. **Метод определения нитрата титрованием сульфатом двухвалентного железа. Крейчи, Кацетл** (Method for the determination of nitrate by titration with ferrous sulphate. Krejči F., Kacetl L.), Chemistry and Industry, 1957, № 19, 598, (англ.)

Для потенциометрич. титрования $NO_3^-$ и азотнокислых эфиров многоатомных спиртов (тринитроглицерина, нитроцеллюлозы, динитрогликоля и т. п.) р-ром $FeSO_4$ в 96%-ной $H_2SO_4$ предложено пользоваться в качестве электрода (Э) сравнения угольным Э, изготовленным из графитового стержня длиной ~ 15 *см*, диам. 7 *мм*, покрытым стеклянной рубашкой; длина нижнего, выступающего из рубашки конца Э ~ 15 *мм*. В качестве индикаторного Э употребляют платиновый Э. Потенциал пары Pt—C мало зависит от конц-ии $Fe^{2+}$. Т. Леви

32216. **Определение перекисной группы (активного кислорода). Рот, Шустер** (Bestimmung der Peroxydgruppe (aktiver Sauerstoff). Roth H., Schuster Ph.), Mikrochim. acta, 1957, № 6, 840—843 (нем.; рез. англ., франц.)

Для определения перекисей рекомендуется обработать их KJ в среде лед. $CH_3COOH$; в указанных условиях каждая перекисная группа выделяет 2 атома J. К навеске анализируемого в-ва (5—10 *мг*) в атмосфере $CO_2$ (или $N_2$) добавляют 2 *мл* восстанавливающего р-ра (1,5 *г* KJ растворяют в атмосфере $CO_2$ в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$) и выдерживают 15 час. в темноте. Затем добавляют сухой крахмал и титруют выделившийся $J_2$ 0,01 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. 1 *мл* 0,01 н. р-ра $Na_2S_2O_3$ эквивалентен 0,08 *мг* О. При выполнении восстановления в описанных условиях результат контрольного опыта равен нулю, при слабом доступе кислорода он равен ~ 0,1 *мл* 0,01 н. р-ра $Na_2S_2O_3$. Описанный метод применим для определения надкислот, гидроперекисей, окси- и диоксидиалкилперекисей, диацилперекисей, эфиров гидроперекисей и озонидов. Для определения диалкилперекисей и димерных кетоперекисей восстановление ведут при нагревании в атмосфере $N_2$; тримерные кетоперекиси даже при нагревании полностью не расщепляются. Т. Леви

32217. **Определение числа свободных орто- и пара-положений в фенолах. Смит** (Determination of the number of free ortho and para positions in phenols. Smith Bengt), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 5, 839—845 (англ.)

Для определения числа свободных орто- и пара-положений в фенолах (I) предложено проводить параллельно броматометрич. титрование в среде лед. $CH_3COOH$ с целью определения числа эквивалентов Br, расходуемого на 1 *г* I, и кондуктометрич. титрование р-ром NaOH, позволяющее вычислить мол. вес. I. 50 *мг* I растворяют в 20 *мл* лед. $CH_3COOH$, добавляют 5 *мл* конц. HCl и 0,1 н. р-р $KBrO_3$ + KBr до желтой окраски, вводят 5 *мл* 10%-ного р-ра KJ и титруют $J_2$ 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Для кондуктометрич. титрования 300—500 *мг* I растворяют в 25 *мл* 96%-ного $C_2H_5OH$, разбавляют ~ 25 *мл* воды и титруют 0,5 н. р-ром NaOH, снимая показания прибора после добавления каждого миллилитра титранта и прибавляя избыток NaOH. Вводят поправку на разбавление и определяют точку эквивалентности графич. методом. Кондуктометрич. титрование дает точные результаты при конц-иях I 0,04—0,05 н. На основании анализа 57 I установлено, что метод дает точные результаты, если в ядре фенола нет большого числа алкильных групп, тяжелых алкильных групп или отрицательных групп в мета-положении к группе OH. Форма кривых кондуктометрич. титрования дает возможность разбить изученные I на 9 групп; ею можно руководствоваться при определении структуры I. Т. Леви

32218. **Анализ алкилбензолов методом спектрометрии в инфракрасной области. Ледвох** (Ultrarotspektroskopische Analyse von Alkylbenzolen. Ledwoch Klaus-Dietrich), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 9, 595—596 (нем.)

Для определения алкилбензолов (I), образующихся при алкилировании $C_6H_6$ по методу Фриделя — Крафтса, применяют ИК-спектроскопию. Измеряют на спектрометре Перкина — Эльмера, модель 21, полосу поглощения при 1605 $см^{-1}$, соответствующую колебаниям связи C—C. Измерены коэф. погашения по Бунзену $\alpha'$ и мол. коэф. погашения $\varepsilon$ и установлено, что между $\alpha'_{1605}$ и содержанием фенильных групп для исследованных моно-*н*-алкилбензолов (до *н*-додецилбензола) существует линейная зависимость. Значение $\varepsilon$ для гомологич. ряда I от *н*-бутил- до *н*-додецилбензола постоянно. Приведены ур-ния, применимые для расчета средней длины цепи алкильного радикала и мол. веса смесей моно-*н*-алкилбензолов. Т. Леви

32219. **О новом хроматографическом методе разделения полициклических ароматических и гетероциклических соединений. Бьу Хой, Жаккиньон** (Sur une nouvelle méthode chromatographique pour la séparation de composés polycycliques aromatiques ou hétérocycliques. Buu-Hoï N. P., Jacquignon P.), Experientia, 1957, **13**, № 9, 375—376 (франц.; рез. англ.)

Ангидрид (I) и имид (II) тетрахлорфталевой к-ты в р-ре и в твердом состоянии, образуют обладающие разными окрасками и различной стабильностью мол. соединения с полициклич. ароматич. углеводородами (III) и производными индола (IV), карбазола (V) и т. п. Поэтому оказалось возможным использовать порошкообразные I и II в качестве адсорбентов для хроматографич. разделения III—V, растворенных в петр. эфире или циклогексаноле. На колонке из I разделены смеси 20-метилхолантрена (VI) и его гексагидропроизводного (VII) (VI адсорбируется в виде красного в-ва, VII — в бесцветной жидкой фазе), пирена и гидропиренов, 1,2 : 7,8-дибензокарбазола и $\alpha,\alpha'$-динафтиламина или 3,4 : 5,6-дибензофенотиазина. Метод рекомендуется применять для разделения и определения малых кол-в канцерогенных углеводородов.

Аналогично I и II ведут себя их тетрабром- и тетрайоданалоги. Р. Тартаковская

**32220. Идентификация органических веществ. XVI. Идентификация сульфидов. Гаспарич, Вечержа, Юречек** (Identifikace organických látek. XVI. Identifikace sulfidů. Gasparič Jiří, Večeřa Miroslav, Jureček Miroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 4, 660—666 (чешск.); Collect. czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 1, 97—104 (нем.; рез. русск.)

В продолжение аналогичного исследования диалкилсульфидов (ДАС), содержащих алкилы $C_1$—$C_4$ с прямыми цепями (РЖХим, 1955, 5844), получены бромиды, пикраты и перхлораты диалкил-*п*-бромфенацилсульфониев (I) из 17 ДАС, содержащих один или два алкила $C_3$—$C_4$ с разветвленной цепью (за исключением *трет*-бутила), и определены их т. пл., по которым рекомендуется идентифицировать соотв. ДАС (т. пл. перхлоратов 69—170°, пикратов 80—150°). I получают взаимодействием ДАС с *п*-бромфенацилбромидом, которое продолжается от 20 мин. до 8 час.; ДАС с разветвленными цепями реагируют медленнее ДАС с прямыми цепями. Пикраты и перхлораты высших гомологов ДАС получают из бромидов без выделения последних из реакционной смеси. Для более полной идентификации ДАС рекомендуется использовать рентгенограммы перхлоратов I в порошке и эвтектич. т-ры их смесей с некоторыми эталонными препаратами. Приведены т. пл. бромидов, перхлоратов и пикратов I, а также характеристика рентгенограмм и эвтектич. т-ры перхлоратов I из упомянутых выше ДАС. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 32229. Karel Kámen

**32221. Хроматография на бумаге спиртов в виде ксантогенатов. Поглоудек-Фабини, Бейрих** (Beitrag zur Papierchromatographie von Alkoholen als Xanthogenate. Pohloudek-Fabini R., Beyrich Th.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 19, 512—513 (нем.)

Хроматографическое разделение на бумаге в виде ксантогенатов особенно рекомендуется для низших спиртов. Для получения ксантогенатов несколько капель смеси, содержащих 5—10 *мг* спирта, смешивают с 3 каплями 60%-ного р-ра KOH и 4 каплями $CS_2$ и несколько минут энергично встряхивают. Прибавляют 0,5 *мл* воды и 0,5 *мл* пентана или $CCl_4$ и 50 μ*л* водн. фазы наносят на бумагу, предварительно пропитанную фосфатным буферным р-ром (pH 12). После 5—6-часового насыщения в камере хроматографируют восходящим методом бутанолом, насыщ. водой. Ксантогенаты разных спиртов идентифицируют по величинам $R_f$ в УФ-свете, либо опрыскивая хроматограмму 1%-ным р-ром молибдата аммония, содержащим 2% $H_2SO_4$ (красно-фиолетовое окрашивание, быстро бледнеющее, и переходящее в голубое), 7,5%-ным р-ром $CuSO_4$ (желтое окрашивание) или 10%-ным р-ром $NiSO_4$ (желто-оранжевое окрашивание). Метод позволяет определять 1 ч. одного спирта в присутствии 100 ч. другого. М. Пасманик

**32222. Хроматографическое разделение фенолов на бумаге. Лютрингхаус, Амброс** (Zur papierchromatographischen Trennung von Phenolen. Luttringhaus Arthur, Ambros Dieter), Angew. Chemie, 1955, 67, № 11, 305 (нем.)

Для хроматографич. разделения фенолов, в частности фенилфенолов, применялся р-ритель, состоящий из смеси метанола, муравьиной к-ты и воды в соотношении 5 : 1 : 5. Для разделения (при 18°) наиболее подходит бумага Шлейхер и Шюлль № 2043а, имеющая в случае фенолов меньшую склонность к «вытягиванию» пятна. Приводятся значения $R_f$ и окраска пятен при обработке диазотированной сульфаниловой к-той для *о*- и *п*-фенилфенолов, 2,6-, 2,5- и 2,4-дифенилфенолов, *о*-β-нафтилфенола и *о*-фенил-α-нафтола. Б. Энглин

**32223. Хроматография на бумаге некоторых альдегидов, кетонов и кетокислот. Сато, Окума, Кикути, Накамура, Итикава** (Satoo Buniti, Ohkuma Seiichi, Kikuchi Raizo, Nakamura Shingo, Ichikawa Gorokuro), Токё ика дайгаку дзасси, J. Tokyo Med. Coll., 1957, 15, № 3, 751—762 (японск.; рез. англ.)

Изучены изменения значений $R_f$ при хроматографировании на бумаге ряда альдегидов, кетонов и кетокислот, с помощью смесей алифатич. углеводородов с пиридином. Обсуждена связь между значениями $R_f$ и структурой изученных соединений. Авторы предлагают этот метод для быстрого разделения и идентификации карбонильных соединений в моче. Т. Леви

**32224. Об аналитическом разделении салициловой и сульфосалициловой кислот. Вьетти-Микелина** (Über die analytische Trennung der Salicylsäure von der Sulfosalicylsäure. Vietti-Michelina Maria), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 5, 346-347 (нем.)

Метод основан на разделении компонентов способами хроматографии или электрофореза на бумаге. Разделение ведется на полосках бумаги Ватман № 1 длиной 50 *см*, шириной 10 *см* при содержании обеих к-т ⩾5 γ при помощи 50 *мл* жидкости состава *н*-бутиловый спирт — $NH_4OH$ (80 : 20) или *н*-бутиловый спирт — уксусная к-та — вода (50 : 40 : 10). Через 5 час., когда фронт жидкости передвинется на 7 *см*, полоску высушивают и положение пятен определяют по флуоресценции их в УФ-свете. Электрофорез ведется на полосках длиной 34 *см*, шириной 5 *см*, предварительно погруженных в 10%-ный (по объему) р-р уксусной к-ты и отжатых между листами фильтровальной бумаги. На расстоянии 13 *см* от обоих концов наносят по небольшому кол-ву исследуемого р-ра и в течение получаса пропускают электрич. ток 0,2 *ма*. Д. Васкевич

**32225. Колориметрическое определение 2,6-, 2,7-нафталиндисульфокислоты в никелевом электролите. Персианцева В. П., Шнейдер В. А.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1298

2,6- и 2,7-нафталиндисульфокислоты определяют в никелевом электролите после отделения Ni хроматографич. методом на катионите СДВ-3 (диаметр колонки 15 *мм*, высота слоя катионита 200 *мм*). Электролит (5 *мл*) разбавляют (до 20—25 *мл*) и фильтруют со скоростью 5 *мл/мин*, затем колонку промывают 10 мин. водой. Вытекающий р-р (+ промывные воды) упаривают с 30%-ным р-ром NaOH (10 *мл*), сухой остаток сплавляют 10—15 мин. при 320 ± 2°, охлаждают, нитруют (35 *мл* р-ра 10 *г* $NH_4NO_3$ в 100 *мл* $H_2SO_4$, уд. в. 1,84—1,82), разбавляют до 100 *мл* и фотометрируют с синим светофильтром. Точность метода удовлетворительная. Т. Леви

**32226. Фотометрическое определение глюкуроновой кислоты. Кавабата, Томиока, Умэно** (Kawabata Hidenobu, Tomioka Suiichi, Umeno Kan), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 767—770 (японск.; рез. англ.)

Для определения глюкуроновой к-ты (I) на каждый миллилитр анализируемого ~ 0,1%-ного р-ра I добавляют по 10 *мл* 40%-ного р-ра $H_2SO_4$ и р-ра, полученного растворением 10 *г* $CO(NH_2)_2$ в 40%-ной $H_2SO_4$ и разбавлением до 100 *мл*. Смесь нагревают 10 мин. в водяной бане, охлаждают 1 мин. во льду и через 10—20 мин. фотометрируют при 430 *м*μ, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь р-ра I с р-ром $H_2SO_4$. Для построения калибровочной кривой употребляют глю-

куронолактон. Присутствие сахаров почти не мешает. Метод достаточно точен и пригоден для анализа препаратов I. Т. Леви

32227. **Количественное определение и спектр поглощения в ультрафиолетовой области 3-метил-3-этилглутаримида. Ното, Цудзи, Сато, Симидзу, Фурусаки** (Noto Takeji, Tsuji Masao, Sato Yoshishige, Shimizu Reiji, Furusaki Kiichiro), Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 4, 445—448 (японск.; рез. англ.)

3-метил-3-этилглутаримид (I), ведущий себя как очень слабая к-та, легко может быть определен методом ВЧ-титрования в неводн. среде с использованием в качестве р-рителя смеси диметилформамид-пиридин (1 : 3). При изучении спектра поглощения I в УФ-области и использовании в качестве р-рителя $CCl_4$ обнаружен максимум при ~265 *мμ*, сдвигающийся в сторону более коротких длин волн при переходе к более полярным р-рителям ($CHCl_3$ и $C_2H_5OH$, конц-ия I 0,5 *мг/мл*) и становящийся менее отчетливым. Это смещение максимума приписывается полосам $n \to \pi$. Т. Леви

32228. **Об анализе смесей этилендиамина и полиаминов. Неббия, Пагани** (Sulla analisi di miscele di etilendiammina e poliammine. Nebbia Luisa, Pagani Basilio), Chimica e industria, 1957, 39, № 11, 913—915 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описаны фотометрич. метод определения 0,1—0,2% полиаминов (I) в этилендиамине (II), основанный на различии в окраске комплексов I и II с Cu(2+) и хроматографич. метод определения ⩾1% II в I, основанный на различии в растворимости комплексов I и II с Cu(2+). Водн. анализируемый р-р прибавляют по каплям к 5%-ному р-ру $CuSO_4$ до начала появления фиолетовой окраски и смесь разбавляют до 100 *мл*. Фотометрируют в фотометре Пульфриха в 2-*см* кювете, при 750 *мμ* (при указанной длине волны поглощение комплекса II с Cu(2+) равно нулю). Анализируемый р-р (1 каплю) вносят в смесь, приготовленную из смеси $Al_2O_3$ и $CuSO_4$ (98 ч. $Al_2O_3$ и 2 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), в форме р-ра в 20 *мл* $H_2O$, растирают до получения гомог. массы и заполняют этой массой на $^2/_3$ колонку длиной 20—25 *см*, диам. 3—4 *мм*. Элюируют смесью ацетон-вода (9 : 1); через 1—2 часа появляется отчетливая полоса II. Т. Леви

32229. **Идентификация органических веществ. XV. Идентификация бензидина и его изомеров. Вечерже** (Identifikace organických látek. XV. Identifikace benzidinu a jeho isomerů. Večeřa Miroslav), Chem. listy, 1958, 51, № 2, 292-301 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1584-1595 (нем.; рез. русск.)

Для идентификации бензидина (I), дифенилина (II), *о*-бензидина (III), *о*-семидина (IV) и *n*-семидина (V) наиболее пригодны их бензоильные производные (БП). Идентификацию осуществляют, определяя т-ры плавления, эвтектич. т-ры смесей с подходящими эталонными препаратами и показатели преломления расплавов БП. Азокрасители, полученные сочетанием диазотированных I—III и V с N-α-нафтилэтилендиамином, дают характерные кривые поглощения в видимой части спектра, позволяющие открывать прежде всего V и, косвенным способом, IV. Спектры поглощения в УФ-области позволяют идентифицировать I—III в виде оснований и хлоргидратов в р-рах. Рентгенограммы порошков хлоргидратов I—V и анилина можно использовать для идентификации этих в-в. I—V можно идентифицировать по полярографич. кривым продуктов их взаимодействия с $HNO_2$-солей бисдиазония из I—III, 1-фенилбензотриазола из IV и соли нитрозодиазония из V. Сообщение XIV см. РЖХим, 1958, 24904. К. Катцен

32230. **Титрование нитропроизводных ароматических аминов, как кислот. Фриц, Мой, Ричард** (Titration of nitroaromatic amines as acids. Fritz James S., Moye Anthony J., Richard Marlene Johnson), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1685—1688 (англ.)

Нитропроизводные анилина, замещенные в положениях 2,4 или 2,4,6 двумя группами $NO_2$ или одной группой $NO_2$ и одним или несколькими атомами Cl, производные дифениламина, содержащие $NO_2$ в положении 4, тринитротолуол и тринитробензол титруются в среде пиридина (I) гидроокисью триэтил-*н*-бутиламмония (II), как кислоты. 0,4—0,8 *мэкв* в-ва растворяют в 40 *мл* I и потенциометрически титруют 0,1 н. р-ром II в безводн. бензоле со стеклянным электродом (титр этого р-ра проверяют по р-ру бензойной к-ты в I). Одновременно проводят контрольное титрование р-рителя. Результаты титрования точны или незначительно выше истинных. Возможно также колич. определение смесей некоторых нитросоединений. М. Пасманик

32231. **Исследования в области аналитической химии мочевинных смол. IV. Количественное определение моно- и диметилолмочевины при начальной реакции конденсации методом спектрометрии в инфракрасной области. Танака, Огава, Миямото, Йосими** (Tanaka Shigeyuki, Ogawa Masayuki, Miyamoto Yasuo, Yoshimi Naoyoshi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 9, 562—564 (японск.; рез. англ.)

Для определения моно- и диметилолмочевин в начальных продуктах, образующихся при получении карбамидных смол, предложен метод спектрометрии в ИК-области (таблетки из смеси KBr с анализируемым продуктом) при 9,87 и 9,53 μ. Среднеквадратичная погрешность при опытах со стандартным образцом составляет ~1,7%. Описанный метод применен для определения соотношения между моно- и диметилолмочевинами в упомянутых продуктах. Часть I см. РЖХим, 1956, 65383. Т. Леви

32232. **Применение хлористого йода в аналитической химии. VII. Определение тиосемикарбазида, бисмутона и димеркаптопропанола. Чигалик, Ружичка** (Použití chloridu jodného v analytické chemii. VII. Stanovení thiosemikarbazidu, bismutonu a dimerkaptopropanolu. Číhalík Jaroslav, Růžička Jaromír), Chem. listy, 1957, 51, № 2, 264—271 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 3, 764—772 (нем.; рез. русск.)

Производные тиомочевины (напр., тиосемикарбазид (I) и в-ва, содержащие группу —SH напр., бисмутон (К-соль 5-меркапто-3-фенил-2-тио-1,3,4-тиадиазолона-(2) (II) и димеркаптопропанол (III), легко окисляются хлористым йодом (IV) и определяются потенциометрич. титрованием р-ром IV с Pt-электродом. Титрование I протекает по суммарному ур-нию $HN = C(SH)NH \cdot NH_2 + 10J^+ + 4H_2O \to N_2 + HCN + H_2SO_4 + 5J_2 + 10H^+$. Кривая титрования имеет 3 скачка потенциала, соответствующих образованию отдельных промежуточных продуктов. Титрование заканчивают при 3-м скачке. 1—10 *мг* I растворяют в малом объеме $C_2H_5OH$, разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют немного $NaHCO_3$ или HCl и титруют потенциометрически 0,1 н. р-ром IV в нейтр. или слабокислой среде. II сначала окисляется в нейтр. или слабокислой среде по ур-нию $2RS^- + J^+ \to RSSR + J^-$, а затем $J^-$ окисляется до $J_2$. Кривая титрования имеет 2 скачка потенциала; титрование ведут до 1-го скачка. Выделение $J_2$ во 2-й стадии р-ции позволяет титровать также с индикатором крахмалом. 25—100 *мг* II растворяют в 100 *мл* $H_2O$, не содержащей $O_2$, доводят pH р-ра до 4—5 и титруют 0,1—0,05 н. р-ром IV. Ти-

трование III протекает по ур-нию $2C_3H_8OS_2 + 2J^+ \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_{12}O_2S_4 + 2J^- + 4H^+$. 0,2—0,3 *г* III растворяют в воде, не содержащей $O_2$, и разбавляют до 50 *мл*; 2—3 *мл* этого р-ра разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют $CH_3COONa$ до pH 4—5 и титруют 0,1—0,05 н. р-ром IV. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 51545. К. Kamen

32233. **Определение дитиокарбаминатов и тиурамдисульфидов. Рот, Бек** (Bestimmung der Dithiocarbaminat- und Thiuramdisulfidgruppe. Roth H., Beck W.), Mikrochim. acta, 1957, № 6, 844—848 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод определения дитиокарбаминатов (I) и тиурамдисульфидов (II) основан на отщеплении из них S при воздействии пиридина и $H_3PO_4$. S выделяется в форме $CS_2$, превращаемого в ксантогенат и титруемого р-ром $J_2$. В реакционную колбу (емк. ~30 *мл*), снабженную капельной воронкой (с доходящей до дна колбы трубкой) и шариковым холодильником, вводят 3—8 *мг* анализируемого в-ва, помещают в присоединенную к холодильнику промывалку 1 *мл* 5%-ного р-ра $(CH_3COO)_2Cd$, а в присоединенный к промывалке абсорбер 4 *мл* 2 н. р-ра КОН в $CH_3OH$. Через воронку вводят 0,5 *мл* пиридина и 5 *мл* 85%-ной $H_3PO_4$, пропускают $N_2$ и нагревают колбу до кипения. Через 20 мин. колбу отсоединяют, переносят содержимое абсорбера в колбу для титрования, добавляют 1 каплю 0,1%-ного р-ра фенолфталеина, 30%-ную $CH_3COOH$ до обесцвечивания, вводят 3 капли 10%-ного р-ра KJ, крахмал и титруют 0,01 н. р-ром $J_2$ в $CH_3OH$. 1 *мл* 0,01 н. р-ра $J_2$ эквивалентен 0,7613 *мг* $CS_2$. Очень малые кол-ва I (≥15 γ $CS_2$) определяют фотометрически в форме диэтилдитиокарбамината Cu(2+). Описанный метод дает очень точные результаты, требует малой затраты времени и применим для определения степени чистоты употребляемых в аналитич. химии I и II и в-в, выделяющих $CS_2$ в описанных условиях. Т. Леви

32234. **Цветная реакция антрона со смесями моносахаридов, а также с олиго- и полисахарадами, содержащими гексуроновые кислоты. Хельберт, Браун** (Color reaction of anthrome with monosaccharide mixtures and oligo- and polysaccharides containing hexuronic acids. Helbert J. R., Brown K. D.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1464—1466 (англ.)

Продолжение исследования цветной р-ции антрона (I) с глюкуроновой, галактуроновой к-тами, метилпентозами и кетогексозами для колич. определения указанных соединений нагреванием их р-ров в 27,5 н. $H_2SO_4$ с I и измерением оптич. плотности окрашенных р-ров (РЖХим, 1957, 12182, 15945). В настоящей работе методика применена к анализам смесей моно- и полисахаридов. Реактив готовится растворением 0,160 *г* I в 100 *мл* 27,5 ± 0,1 н. $H_2SO_4$; пользоваться им можно через 60 мин., но не позже 24 час. после приготовления. Углевод растворяют в 27,5 н. $H_2SO_4$ в течение 30 мин. для мономера и до 60 мин. для полимера; р-р должен быть свежеприготовленным. В пробирку боросиликатного стекла вносят 4 *мл* р-ра I, тотчас прибавляют 2 *мл* р-ра пробы и нагревают при 70° 13—28 мин., в зависимости от углевода. Затем р-р быстро переносят на 3 мин. в холодную воду (4±1°); время нагревания и охлаждения выдерживают с точностью ± 2 сек. Р-ры фотометрируют через 20 час. при комнатной т-ре при 540 и 625 *мμ*. Количественно определены смеси галактуроновой к-ты, галактозы и рамнозы при общей конц-ии < 21 γ/*мл*. Окраска, образующаяся при р-ции ди-, три- и тетрагалактуроновой к-т с I, подчиняется закону Беера до конц-ии ~200 γ/6 *мл*. Рассматриваемым методом можно также определить гепаринат Na. Д. Васкевич

32235. **Полярографическое изучение некоторых органических соединений. V. Полярография куркумина. VI. Полярография душистых альдегидов. Сато** (Sato Hisashi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 9, 549—551 (японск.; рез. англ.)

*V*. Изучено полярографич. поведение куркумина (I) и показано, что в среде индиферентного электролита, состоящего из 80%-ного $C_2H_5OH$, содержащего 0,25 *М* NaBr, 0,04 *М* буфера Бриттона — Робинзона и 0,028% желатины, I дает отчетливую волну восстановления. $E_{1/2}$ в интервале pH 2,3—10,7 сдвигались в сторону отрицательных значений с увеличением pH. При pH 7,6—10,6 высота волны быстро понижается во времени. При pH 5,2 и 2,3 и конц-ии I 0,1—1,0 *М* высота волны восстановления I прямо пропорциональна его конц-ии. Рекомендуется вести определение при pH 5,2. Для вычисления числа электронов, участвующих в процессе восстановления, применено ур-ние Ильковича, в котором использован коэф. диффузии, рассчитанный по ур-нию Стокса — Эйнштейна. Показано, что восстановление I является одноэлектронным процессом.

*VI*. Изучено полярографич. поведение бурбонала, пиперонала, цикламенового, салицилового, протокатехового альдегидов (А) и установлено, что высота волны восстановления перечисленных А пропорциональна их конц-ии в интервале 0,1—1,0 *мМ*. Ванилин, имеющий группу ОН в *п*-положении и группу OR в *м*-положении по отношению к карбонильной группе, не дает волны восстановления при конц-ии 1 *мМ* в среде индиферентного электролита, содержащего 0,25 *М* NaBr, 0,04 *М* буфера Бриттона — Робинзона и 0,014% желатины. В сильнощел. среде для бурбонала не обнаружено волны восстановления; для изо-ванилина (группа ОН в *м*-, группа OR в *п*-положении к карбонильной группе) обнаружена волна восстановления и в щел. среде. Установлено, что механизм восстановления всех перечисленных А, кроме цикламенового, подтверждает приведенные ранее данные (Pasternak R., Helv. chim. acta, 1948, 31, 753). Части III и IV, см. РЖХим, 1958, 591. Т. Леви

32236. **Хроматография флавонов на полиамиде. Хёрхаммер, Вагнер, Леб** (Chromatographie von Flavonen an Polyamid. Hörhammer L., Wagner H., Leeb W.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 19, 513 (нем.)

Осуществлено колич. разделение глюкозидов производных флавона и их аглюконов (напр. кверцитрина, гиперозида и рутина от кверцетина) на порошке перлона с помощью метанола. Аглюконы удается адсорбировать на перлоне непосредственно из гидролизной жидкости, не прибегая к извлечению их эфиром; затем они могут быть элюированы метанолом. Флавон количественно отделяется от дубильных в-в таким же способом. По сравнению с другими адсорбентами перлон обеспечивает меньшую потерю в-ва, меньшую затрату времени и возможность использования метанола вместо сложной системы р-рителей. Р. Т.

32237. **Выделение алкалоидов методом электрофореза. Браун, Керк** (Electrochromatophoretic isolation of alkaloids. Brown Charlotte L., Kirk Paul L.), Mikrochim. acta, 1957, № 5, 720—723 (англ.; рез. нем., франц.)

Описано выделение очень малых кол-в стрихнина, морфина и хинина методом непрерывного микроэлектрофореза на бумаге (РЖХим, 1957, 27367) при 75 *в* и 1,5 *ма*; буферный р-р — 0,05 *М* $CH_3COONH_4$. Элюаты, содержащие алкалоиды (А), выпаривают под ИК-лампой для получения кристаллов А (при этом $CH_3COONH_4$ полностью удалялся). Для наблюдения за перемещением А применяют 2 способа. 1. Бумагу сушат под ИК-лампой и через 24 часа на нее наносят спирт. р-р

бромкрезолового зеленого или, лучше, спирт. р-р бромфенолового синего. 2. При выполнении электрофореза через полосу бумаги одновременно с р-ром А, но с другого конца, пропускают р-р пикриновой к-ты (ПК); на участке пересечения полос А и ПК осаждается соответствующий пикрат. Избыток ПК продолжает перемещаться в первоначальном направлении до встречи с полосой следующего А. Способ 2 неприменим для получения чистых А. Перед анализом разб. р-ров А последние концентрируют путем экстракции. Метод микроэлектрофореза применим для выделения А из биологич. жидкостей с целью их идентификации и для препаративных целей. Т. Леви

32238. **Титрование производных аконитина и дельфинина йодной кислотой и тетраацетатом свинца.** Шнейдер (Titration von Aconitin- und Delphinin-Derivaten mit Perjodsäure und Bleitetraacetat. Schneider Woldemar), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 18, 492—493 (нем.)

Описаны методы определения производных дитерпеналкалоидов аконитина, $C_{34}H_{47}O_{11}N$, и дельфинина, $C_{33}H_{45}O_9N$ (аконина, дельфонина, бензоилаконина, пиракониtина, пираконина), основанные на окислении их $HJO_4$ и $Pb(CH_3COO)_4$. ~0,0001 моля исследуемого в-ва смешивают с 2 *мл* 0,2 н. $HJO_4$, 8 *мл* $H_2O$ и 10 *мл* абс. спирта и выдерживают смесь в темноте определенное время. 1 *мл* выдержанного в темноте р-ра вносят в смесь 5 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$, 1 *мл* 0,1 н. $Na_3AsO_3$ и 0,5 *мл* 20%-ного р-ра KJ. Через 10 мин. избыток арсенита титруют 0,2 н. р-ром $J_2$. Для определения потребления $Pb(CH_3COO)_4$ 20—40 *мг* в-ва смешивают с р-ром $Pb(CH_3COO)_4$ (2,5 моля, при анализе аконина и пираконина соответственно 5 и 6 молей) в 10 *мл* лед. уксусной к-ты, выдерживают определенное время в темноте и 2 *мл* смеси прибавляют к 2 *мл* 3%-ного р-ра KJ, насыщенного $CH_3COONa$; через 15 мин. титруют выделившийся йод 0,01 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. В обоих случаях параллельно проводят холостые опыты. Приведены значения мол. потребления $HJO_4$ и $Pb(CH_3COO)_4$ перечисленными выше в-вами в течение разных промежутков времени. М. Гладышева

32239. **Определение органических соединений в судебной химии. Часть 4. Новый метод открытия фенолов. Сато, Окума, Хатори, Линь Чжоутянь. Часть 5. Новый метод открытия *м*-нитроанилинов. Сато, Окума, Нисимура, Накамура** (4. Satoo Bun-iti, Ohkuma Seiichi, Hatori Masakuni, Rin Chu-den. 5. Satoo Bun-iti, Ohkuma Seiichi, Nishimura Yukio, Nakamura Shingo), Токё ика дайгаку дзасси, J. Tokyo Med. Coll., 1957, 15, № 2, 555—560; № 3, 745—750 (японск.; рез. англ.)

4. При взаимодействии незамещенных в *п*-положении фенолов (за исключением нитрофенолов и оксибензальдегидов) с *п*-аминофенолом в р-ре $NH_4OH$ развивается синяя или фиолетовая (реже зеленая) окраска, обусловленная образованием красящих в-в ряда индофенола. Полученные красящие в-ва экстрагируют из реакционной смеси при помощи *н*-$C_4H_9OH$. Открываемый минимум для фенола, *о*-крезола, тимола, *м*-аминофенола, α-нафтола и 8-оксихинолина составляет соответственно 10; 1; 1,1; 0,8; 0,8 и 0,7 γ.

5. *м*-Нитроанилины и *м*-полинитробензолы восстанавливают до *м*-фенилендиамина водородом, выделяющимся при взаимодействии цинковой пыли и разб. HCl или $NH_4OH$. Окраска реакционной смеси зависит от среды (кислая или щел.), в которой происходит восстановление. *м*-Фенилендиамины обнаруживают пробой с *п*-аминофенолом в среде $NH_4OH$. Часть 3 см. РЖХим, 1958, 7735. Т. Леви

32240. **Новые судебно-химические данные о хлорпикрине. Иоанид, Борш, Попа** (Contribuţii de ordin chimico-judiciar asupra cloropicrinei. Ioanid N., Borş Gh., Popa I.), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 4, 295—299 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Для извлечения хлорпикрина (I) из органов смертельно отравившегося человека, использованы методы 1) обработки органов водяным паром и 2) экстракции этиловым спиртом с последующей обработкой водяным паром. Приведенные результаты показывают, что первый метод дает лучшие результаты. В мозгу и селезенке яд не был обнаружен. Наибольшее кол-во I было обнаружено в желудке и его содержимом и затем, в убывающем порядке, в почках, печени, кишечнике и его содержимом, крови и легких. Одновременно установлено, что колориметрич. метод определения I по р-ции Фуживара дает худшие результаты по сравнению с объемным методом. Я. Матлис

32241. **Определение 3,4-бензпирена в выхлопных газах дизель-моторов. Йоне, Клейсс, Рёйтер** (Bestimmung von 3.4-Benzpyren in den Abgasen von Dieselmotoren. Johne K., Kleiss I., Reuter A.), Angew. Chem., 1957, 69, № 21, 675 (нем.)

Разработан метод разделения и колич. определения 3,4-бензпирена (I) и 1,12-бензперилена (II), содержащихся в выхлопных газах дизель-моторов. Для этого выхлопной фильтр экстрагируют бензолом (III) и экстракт упаривают. Остаток (~300 *мг*) растворяют в циклогексане (IV) и для предварительной очистки р-р пропускают через колонку ($l = 5$ *см*) с $Al_2O_3$, промывают ее III, затем эфиром (V) и после упаривания элюата остаток растворяют в IV. Р-р разделяют на колонке ($l = 15$ *см*) с $Al_2O_3$ и элюируют смесью петр. эфира и V (10 : 1). Элюат делят на фракции по цвету флуоресценции в УФ-свете, собирают третью фракцию с сильной фиолетовой флуоресценцией, выпаривают и извлекают V для дальнейшего разделения I и II хроматографией на ацилированной бумаге восходящим методом в р-рителе $CH_3OH : V : H_2O = 4 : 4 : 1$. Для колич. определения I экстрагируют его флуоресцирующие пятна кипящим V, затем метанол-пиридином (10 : 1), экстракт упаривают, остаток растворяют в IV и снимают УФ-спектры при 270—390 *мμ*. Чувствительность метода 0,1 γ. Н. Безингер

---

**См. также:** Общие вопросы: спектральные методы анализа 31445; разделение изотопов бора 31624; экстракция 31627, 32746, 33409, 33914; кондуктометрич. титрование 31864; хроматографич. методы анализа 31911, 31912; 1822Бх; разделение некоторых редкоземельных элементов сухим способом 31949; очистка двуокиси теллура от меди и свинца 31955; метод р-римости для опред. состава комплексов в р-рах 32002; автоматич. аппаратура для экстракции и метод извлечения урана 32267; приборы для потенциометрич. полумикротитрования 32215; автоматич. титр. 32286; система монохроматора для спектрохимич. анализа 32301, 32302; метод и прибор для колич. измерения содержания газа в смеси 32304; метод и аппаратура для автоматич. титрования и контроля изменяющихся систем 32305. Анализ неорганич. в-в: опред. окиси Са в магнезитах и доломитах 32051; об изменении pH суспензии карбоната Са с помощью цветных индикаторов 32088; методы колич. опред. серы в лечебных водах 32123; опред. органич. в-в в водах 32124; применение цветометра для опред. йода в воздухе 32988; методы опред. аналина в воздухе 32992; индикатор окиси углерода 32996; опред. соед. свинца в воздухе методом амперометрич. титрования 33000; опред. свободной двуокиси кремния в присутствии силикатов 33017; анализ керамич. сырья 33207, 33208; анализ минералов 33329; анализ цемента 33331, 33332, 33341. Анализ органич. в-в: определение: дубильных в-в 33513, антибиотиков 33518,

фенилсемикарбозида 33534, глюконата кальция 33536, цинеола в эфирных маслах 33679, нафталина в городском газе 33799, цистиина 11818Бх, аргинина 11820Бх, тиразина 11823Бх, аминокислот 11824Бх, концевых аминогрупп различных гемоглобинов 11827Бх, тиоктовой к-ты 11835Бх, витамина D 11839Бх, витамина E 11840Бх, 3-кетостероида 11845Бх, этилового спирта 11854Бх, субмикрограммовых колич. Ni в крови человека 11855Бх, Ca в биологич. жидкостях 11856Бх, Fe в плазме или сыворотке крови 11853Бх, таурина в моче 11870Бх, 17-OH-кортикостероидов в моче 11873Бх, мочевой к-ты в биологич. жидкостях 11876Бх, гидразина изоникотиновой к-ты в сыворотке крови 11884Бх, лекарственных в-в 11886Бх; анализы: жиров и масел, выделяемых из сточных вод 32896, лекарственных в-в 33539, элексира аминоуксусной к-ты 33540, мочевых камней 11877Бх; полярографич. р-ции на альбумины 11868Бх; микроопред. пиридиннуклеотидов 11838Бх; колориметрич. микроопред. меди, связанной с белками 11866Бх; микроопред. гиппуровой к-ты в моче 11871Бх; применение электрофореза для разделения алкалоидов 11889Бх

## ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ
## ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

32242. **$He^3$-камера для спектрометрирования нейтронов. Глазков Н. П.**, Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 4, 96

Описана шаровая камера, используемая для регистрации и спектрометрирования нейтронов по р-ции $He^3$ $(n, p)T + 770$ *кэв*. Камера имеет относительно простую конструкцию и обеспечивает разрешение по энергиям с точностью $\pm 4\%$. Г. Радзиевский

32243. **Установка для спин эхо. Шварц** (Spin echo apparatus. Schwartz J.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 10, 780—789 (англ.)

Подробно описана установка для исследования методом спин эхо ядерного магнитного резонанса: ядерной релаксации узких резонансных линий, конвекции и диффузии в жидкостях и газах и в некоторых случаях хим. расщепления (хим. сдвиг и спин-спин-расщепления) в жидкостях. Установка собрана из типовой аппаратуры, выпускаемой различными фирмами, и примененные приборы могут быть заменены аналогичными приборами других фирм. Рассмотрены вопросы настройки и стабильности установки. Магнит может быть применен постоянный или электромагнит с неоднородностью поля 0,5 *гс*. Особое внимание уделено работе контура отсчета времени, который определяет точность работы всей установки. Приведена блок-схема всей установки с указанием формы и длительности импульсов в каждом контуре установки и схемы генератора импульсов и усилителя. В. Глазков

32244. **Автоматический спектрограф на фильтрах «спектромат». Кёниг** (Der automatische Filterspektrograph «Spectromat». König Helen), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 18, 405—406 (нем.)

Описан спектрограф для исследования спектров отражения и пропускания окрашенных в-в в области 300—720 *мμ*. Источником света служит лампа накаливания, излучение которой разлагается интерференционными фильтрами, укрепленными на колесе, вращающемся со скоростью 380 об/мин. Излучение регистрируется фотоумножителем. Сигналы с фотоумножителя подаются на катодный осциллограф. В электрич. схеме предусмотрена автоматич. регулировка распределения энергии излучения источника по спектру. В. Лыгин

32245. **Спектрофотометрия в области длин волн от 2100 до 50 000 А. Люшер** (Zur Spektralphotometrie im Wellenlängenbereich von 2100 A bis 50 000 A. Lüscher E.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 18, 399—401 (нем.)

Приведены краткие характеристики источников излучения, диспергирующих элементов и приемников излучения. В. Лыгин

32246. **О некоторых специальных применениях эмиссионной спектрографии. Лей** (De quelques applications particulières de la spectrographie d'emission. Loeuille Edmond), Metallurgia ital., 1957, 49, № 6, 409—410 (франц.)

Кратко описан метод определения т-ры в пламени электрич. дуги по излучению сплошного спектра, возникающего вместе с линейчатым спектром электродов. Найдена т-ра разряда между латунными, Mg- и Al-электродами, которая равна соответственно 5000, 6350 и 4850° K. Предложено этим методом измерять т-ру различных пламен и некоторых излучающих ламп. М. Свентицкий

32247. **Использование кварцевого спектрографа в качестве монохроматора. Шульга С. З.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1385—1386

Описано два способа преобразования спектрографа ИСП-22 (или Хильгер E-2) в монохроматор с неподвижной выходной щелью: 1) фокусировка пучков одной и той же длины волны на выходную щель осуществляется плоским зеркалом, укрепленным на салазках между фокальной плоскостью и объективом спектрографа; 2) зеркало, отклоняющее лучи, перемещается по линейным направляющим за фокальной плоскостью спектрографа. В. Лыгин

32248. **Оптический прерыватель и 45° отражательная приставка для спектрофотометра Бекмана DK-I и DK-II. Гофман** (Optischer Unterbrecher und 45°-Reflexionszusatz für die Keckman-Spektralphotometer DK I und DK II. Hoffmann K.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 10, 652—656 (нем.; рез. англ., франц.)

С целью выбора оптимальных условий работы (постоянной времени, усиления) в оптич. систему введен прерыватель с неравномерным расположением отверстий, вращающийся со скоростью 1500 об/мин. Рассеянный свет под углом 45° регистрируется в области 0,38—0,8 μ фотоумножителем и в области 0,6—2,8 A фотоэлементом с покрытием из PbS. В. Лыгин

32249. **Упрощенные «спектральные» светофильтры к фотоколориметру ФЭК-М. Щербов Д. П.** В сб.: Опыт работы геологов-разведчиков Казахстана. Алма-Ата, АН КазССР, 1957, 144—148

Предложен набор светофильтров с узкими полосами пропускания, получаемых комбинированием стеклянных светофильтров фотоколориметра ФЭК-М с жидкими светофильтрами из солей $CuSO_4$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_4$, $K_2Cr_2O_7$ и $CoSO_4$. В. Лыгин

32250. **Исследование источников света для спектрального анализа. XII. Прецизионный искровой генератор с электронным управлением и высоким напряжением 40 000. *в* Бардоц** (Untersuchungen über Lichtquellen für Spektralanalyse. XII. Ein elektronisch gesteuerter Präzisions — Funkenerzeuger mit einer Höchstspannund von 40 000 Volt. Bar-

dőcz A.), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 2, 82—88 (нем.)

Искровой генератор состоит из рабочей цепи высокой мощности и управляющей цепи малой мощности, включающей в себя сдвоенный искровой промежуток с тиратронным управлением. Сетка тиратрона питается от фотоэлемента, регистрирующего излучение источника, или от импульсного генератора. С помощью вращающегося перед щелью спектрографа зеркала генератор позволяет получать спектры через интервалы в 1 μсек. Разрешение спектра во времени позволяет исследовать процессы в искре в течение всего времени разряда. Приведены разрешенные во времени спектры Zn из различных частей искрового промежутка. Генератор пригоден для раздельного исследования непрерывного спектра в начале разряда и спектра дуговых и искровых линий. Приведен пример применения разрешенных во времени спектров для колич. анализа Cu и Al. В. Лыгин

32251. **Разрешение и отношение интенсивности близких спектральных линий.** Чатурведи (Apparent separation and intensity ratio of close spectral lines. Chaturvedi K. C.), Indian J. Phys., 1957, 31, № 5, 247—255 (англ.)

Рассмотрена связь между истинным разрешением и отношением интенсивности, а также между кажущимся разрешением и отношением интенсивности перекрывающихся линий для случая пренебрежения инструментальной шириной линии и для случая пренебрежения естественной шириной линии. Приведены поправочные таблицы для эталона Фабри — Перо. В. Лыгин

32252. **Испытания спектральной установки «Фиан» для определения фосфора в стали. Иванцов Л. М., Константинов И. И., Суховалова В. В., Шурыгин А. И.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1329—1332

Наилучшие результаты анализа получены при использовании пробы в виде конич. пальца диам. 6 *мм*. Форма противоэлектрода мало влияет на результаты анализа. Концентрационная чувствительность линии P 2136,2 А удовлетворительна в интервале 0,01—0,25%. Кривые распределения ошибок спектрального и хим. анализов показывают, что распределение ошибок более благоприятно в случае спектрального анализа. Однократный спектральный анализ длится 3,5—4 мин. В. Лыгин

32253. **Флуориметр с прямым отсчетом. Брили,** Росс (A direct-reading fluorimeter. Brealey L., Ross R. E.), Analyst, 1957, 82, № 980, 769—773 (англ.)

Предложена схема простого флуориметра с чувствительностью 0,0002 $\gamma$/*мл* рибофлавина. Свет от дуговой Hg-лампы (125 *вт*) попадает на линзу, после прохождения которой выходит параллельным пучком, и, пройдя через светофильтр, разделяется на 2 части. Одна часть освещает кювету с анализируемым р-ром, вызывая его флуоресценцию. Флуоресцентный световой поток, отбираемый под прямым углом к световому потоку возбуждения, выходит из щели и после светофильтра попадает на фотоумножитель; фототок последнего усиливается и поступает в измерительное устройство. 2-я часть используется для регулирования интенсивности света Hg-лампы. Для устранения влияния процессов фоторазложения можно во время измерений создать через кювету медленный ток анализируемого р-ра. А. Немодрук

32254. **Применение двойного зеркала для точного изображения источника света при спектральном анализе.** Манкопф (Der Doppelspiegel als Hilfsmittel zur genauen Abbildung von Lichtquellen für Spektralanalyse. Mannkopff R.), Optik, 1957, 14, № 7-8, 303—306 (нем.; рез. англ.)

Контроль положения изображения источника света на щели спектрографа осуществляется визуально с помощью отражательной призмы и алюминированного зеркала. Проекционная система расположена за источником излучения и позволяет вести наблюдение изображения источника света на щели спектрографа со стороны касетной части и устанавливать положение изображения разрядного промежутка искры на щели с точностью до 0,1 *мм*. В. Лыгин

32255. **Интерполяционные формулы в фотографической спектрофотометрии.** Бейкер (Interpolation formulae in photographic spectrophotometry. Baker E. A.), J. Photogr. Sci., 1957, 5, № 4, 94—95 (англ.)

32256. **О фотографической фотометрии.** Джанкс, Салпетер (Intorno alla fotometria fotografica. Junkes S. J. Joseph, Salpeter S. J. Ernest W.), Metallurgia ital., 1957, 49, № 6, 425—430. Discuss., 430 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Для повышения измеряемой величины интенсивности спектральных линий с высокими интенсивностями, соответствующих участку насыщения характеристич. кривой, предлагается при фотометрировании пользоваться переменной диафрагмой при постоянной интенсивности проходящего света. Л. Розенштейн

32257. **Применение грубых решеток для определения показателя преломления веществ.** Срткантатх, Вергхесе (Use of coarse gratings to find the refractive index of materials. Sreekantath Gopala Menon, Verghese C. A.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 11, 464 (англ.)

Описан метод определения показателя преломления $\mu$ в-в в оптич. ячейках. Приборы: спектрометр Na-источник света и 2 совершенно одинаковых прозрачных решетки ($\sim$150—200 линий на 1 *см*), которые помещаются между телескопом и коллиматором. $\mu$ определяется по ф-ле $r\Delta = l \sin i [1(1 - \sin^2 i/\mu^2 - \sin^2 i)^{1/2}]$, где $r$ — число полос, дающих смещение; $i$ — угол падения пучка лучей на пластинку; $t$ — толщина пластинки; $\Delta$ — ширина элемента решетки. Точность определения $\mu \sim$ 0,002. В. Глазков

32258. **Электронный микроанализатор и его применение в черной металлургии.** Кастен, Филибер, Крюссар (Electron probe microanalyzer and its application to ferrous metallurgy. Castaing R., Philibert J., Crussard C.), J. Metals, 1957, 9, № 4, Sec. 2, 389—394 (англ.)

Описан рентгеновский спектрометр, предназначенный для анализа в точке. Колич. определение какого-либо элемента на анализируемом участке диам. $\sim$1 μ и глубиной $\sim$2 μ осуществляется путем сравнения интенсивностей его сильной характеристич. линии, испускаемой исследуемым участком и образцом чистого элемента. Точность анализа $\geqslant$1%. А. Штейнберг

32259. **Газовый анализ в отпаянных электроннолучевых трубках с помощью омегатрона.** Пепер (Gasanalyse aan afgesmolten katodestraalbuizen met behulp van het omegatron. Peper J.), Philips techn. tijdschr., 1957, 19, № 9, 266—268 (гол.)

Кратко изложен принцип работы омегатрона и описано его применение для анализа остаточных газов в отпаянных электроннолучевых трубках. Измерения показали, что главную часть этих газов составляют $CH_4$, Ar; меньше содержание водорода, CO, $CO_2$ и других углеводородов. Приведены некоторые конструктивные показатели установки для анализа. В. Дианов-Клоков

32260. **Техника получения абсорбционных и эмиссионных рентгеновских спектров.** Куриленко (Technique d'obtention des spectres d'absorption et

d'émission des rayons X. Kurylenko Constantin), Cahiers phys., 1957, № 82, 223—237 (франц.)

Исторический обзор развития техники получения лучей. В основном рассмотрена эволюция рентгеновских трубок. А. Бабад-Захряпин

32261. **Флюороскопия с увеличением изображения.** Хамшоу, Хант (Fluoroscopy with an enlarged image. Halmshaw R., Hunt C.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 7, 282—288 (англ.)

Проведено сравнение чувствительности флюороскопа с короткофокусной рентгеновской трубкой и проектируемым на экран изображением и флюороскопа с рентгеновской трубкой среднего фокуса с расположением исследуемого образца непосредственно перед экраном. Показано, что использование флюороскопа первого типа позволяет получать на экране бо́льшую чувствительность и бо́льшую резкость изображения, чем в случае флюороскопа второго типа. В. Лыгин

32262. **Способы и аппаратура для определения отдельных компонент газовых смесей на основе инфракрасной абсорбции. Картхаус** (Verfahren und Geräte zur Bestimmung einzelner Komponenten in Gasgemischen auf Grund der Infrarotabsorption. Karthaus H.), Gaswärme, 1957, 6, № 4, 148—159 (нем.)

Обзор. Библ. 17 назв. Б. Энглин

32263. **25 лет электронной микроскопии. Брюхе** (25 Jahre Elektronenmikroskop. Brüche E.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 23, 601—610 (нем.)

Обзор. Библ. 6 назв. А. Сарахов

32264. **Записывающий ложечковый манометр. Хули** (A recording spoon gauge. Hooley J. G.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1414—1416 (англ.)

Кратко описан стеклянный манометр Бурдона с упругим элементом в виде полой ложки (манометр типа Фурда). К горизонтально расположенному стержню, которым оканчивается «ложка», подвешен ферромагнитный цилиндр, служащий сердечником дифференциального трансформатора. Изменение положения сердечника вызывает изменение напряжения на выходе дифференциального трансформатора, которое после усиления записывается самописцем. Показания манометра линейны в области 0—760 *мм* рт. ст. Точность показаний 0,2 *мм* рт. ст. А. Сарахов

32265. **Дифференциальный течеискатель типа манометра Пирани. Исии, Акияма,** Синку когё, Vacuum Engng, 1957, 4, № 6, 177—180 (японск.)

32266. **Измерения и регулирование различных физических величин при помощи экстензометрической техники. Гуренс** (Mesures et régulation de grandeurs physiques diverses par les techniques d'extensométrie. Goerens P.), Génie chim., 1957, 77, № 3, 57—69 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор аппаратуры для непрерывного измерения физ. величин (давления, веса и пр.), основанной на превращении измеряемых величин в электрич. величины вследствие измерения сопротивления металлич. нитей с изменением их длины. Б. Анваер

32267. **Автоматическая аппаратура для экстракции и метод извлечения урана. Кинбергер** (Automatic solvent extraction apparatus and method for uranium. Kienberger C. A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1721—1722 (англ.)

Экстрактор состоит из двух стеклянных ячеек, соединенных в верхней части двумя перекрещивающимися трубками. Одна ячейка заполняется исследуемым р-ром, другая — извлекающим. Верхние части обеих наполняются р-рителем. Каждая ячейка снабжена механич. мешалкой особого устройства, действующей одновременно и как центрифужный насос. К верхней части мешалки присоединяется хлортрифторэтиленовая лопатка с двумя лопастями, которые заставляют циркулировать р-ритель через трубки, соединяющие ячейку, а мешалки накачивают его в нижнюю часть ячеек, где он тщательно перемешивается с водн. р-рами. Работа экстрактора иллюстрируется на примере извлечения U из загрязненных нитратных р-ров дибутилкарбитолом в р-ре сульфата аммония. Продолжительность операции 60 мин. Чистота выделенной окиси урана 99,7%. Указываются перспективы промышленного использования.

З. Соколова

32268. **Измерение распределения плотности тонких пленок методом поглощения α-частиц. Дейвисон** (Measurement of thicknees distribution of thin films by α-particle absorption. Davison W. H. T.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 10, 418—419 (англ.)

Предложен метод более простой, чем весовой, и более чувствительный, чем метод, основанный на поглощении β-частиц. Он позволяет определять как распределение толщины пленок по площади, так и плотность пленок в *мг/см*$^2$. Прибор для измерений состоит из Г.-М.-счетчика и камеры, куда помещается изучаемый образец пленки и источник α-частиц ($Po^{210}$ 1 *мкюри*). Вместо изменения расстояния между источником α-частиц и счетчиком (как это обычно делается), меняется давление газа в камере (сухой воздух, $H_2$ или He). Точность измерений зависит от толщины пленки и составляет 1—4% для пленок $\leqslant 5$ μ. С $Po^{210}$ могут измеряться пленки плотностью до 4 *мг/см*$^2$. В. Громов

32269. **Интегрирующие устройства для дозировки лучистой энергии. Чмутов К. В., Прохоров В. А., Алексеев Н. Г.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 8, 1898—1899 (рез. англ.)

Приведена простая интегрирующая схема, автоматически выключающая источник излучения (видимого света, ИК- или рентгеновского излучения) по получении объектом фиксированной дозы.

Г. Радзиевский

32270. **Требования к стабильности сцинтилляционных счетчиков, применяемых для радиоактивного каротажа. Юманс, Монахан** (Stability requirements for scientillation counters used in radioactivity logging. Voumans Arthur, Monaghan Ralph), J. Petrol. Technol., 1957, 9, № 8, 231—234 (англ.)

Обсуждаются вопросы, связанные с использованием сцинтилляционных приборов для радиоактивного каротажа, в частности способы повышения точности регистрации (ликвидация влияния меняющихся магнитных полей и т-ры внутри скважины, учет активации детекторов и усталости фотоумножителя).

Г. Радзиевский

32271. **Простой жидкостный сцинтилляционный счетчик для химического анализа с радиоактивными индикаторами. Симан** (Simple liquid scintillation counter for chemical analysis with radioactive tracers. Seaman William), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1570—1573 (англ.)

Описан компактный жидкостный сцинтилляционный счетчик с одним фотоумножителем, работающий без охлаждения. Счетчик пригоден для счета относительно больших активностей. Приведены примеры использования его для анализов. Г. Радзиевский

32272. **Производство счетчиков Гейгера — Мюллера в Польше. Яниковский** (Stan produkcji liczników Geigera-Müllera w Polsce. Janikowski Andrzej), Nukleonika, 1957, 2, № 3, 489—505 (польск.; рез. русск., англ.)

Обзор конструкций и технич. характеристики 32 Г.—М.-счетчиков, выпускаемых польской пром-стью.

А. Сарахов

32273. **Дифференциальные термовесы. Берд** (The differential thermobalance. Bird R. T. H.), Claycraft, 1957, **30**, № 6, 340—343 (англ.)

Описаны принцип действия и область применения автоматич. дифференциальных термовесов (ДТВ), выпускаемых фирмой Сарториус. ДТВ применяются для дифференциального термогравиметрич. анализа силикатных материалов и состоят из двух параллельно расположенных нагревательных вертикальных трубчатых электропечей (Э). Над Э расположены чашки ДТВ, к которым подвешены тигли с одинаковыми навесками исследуемого в-ва; тигли опущены в Э. Т-ра в каждой Э повышается автоматически с постоянной одинаковой скоростью, но в одной из них т-ра опережает т-ру другой на 4°. Неодинаковая потеря веса в-ва в тиглях записывается на фотобумаге при помощи зеркальца, прикрепленного к коромыслу, и осветителя. Таким образом ДТВ автоматически дают кривую $dp/dt = f(t)$. М. Злочевский

32274. **Новые сопротивления с окисным проводящим слоем с отрицательным температурным коэффициентом. Вальтер** (Über einen neuartigen Oxydschichtwiderstand mit negativem Temperaturkoeffizienten. Walter Paul), Elektrotechn. Z., 1957, **A78**, № 14, 500—504 (нем.)

Сообщается о новых сопротивлениях со слоем, состоящим из смеси окислов Zn и Sb, нанесенных на стеклянную или керамич. поверхность. Температурный коэф. сопротивления колеблется от +0,1 до −1,6% на 1°, а уд. сопротивление от $5 \cdot 10^{-4}$ до 30 *ом см*, в зависимости от условий изготовления. Г. Г.

32275. **Аппарат для весового определения растворимости твердых тел в жидких растворителях. Шуба, Гаевский, Лясковская** (Aparatura do wagowej metody oznaczania rozpuszczalności ciał stałych w cieczach. Szuba J., Gajewski Z., Laskowska H.), Koks, smoła, gaz, 1957, **2**, № 2, 75—77 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Предложен лабор. аппарат для определения весовым методом растворимости твердых органич. в-в в жидких органич. р-рителях. Точность анализа ≤0,02%. К. Зарембо

32276. **Измерение толщины анодных пленок при помощи интерференционного микроскопа без разрушения объекта. Сор** (Nondestructive thickness measurement of anodizing using the interference microscope. Saur Roger L.), Plating, 1957, **44**, № 10, 1079—1082 (англ.)

Подробно описан метод определения толщин прозрачных анодных пленок на Al и Al-сплавах с помощью интерференционного микроскопа. Метод позволяет без разрушения детали быстро определять толщины пленок в области 200—3000 A с точностью ±80 A. А. Бабад-Захряпин

32277. **Прибор для определения электропроводности электролитов. Дуччи** (Un interessante apparecchio per la misura della conduttività di elettroliti. Ducci R.), Elettrificazione, 1956, № 11, Suppl. Elettrochimica, 81—84 (итал.)

Описан мост переменного тока для измерения электропроводности электролитов, выпускаемый фирмой Industrial Instruments Inc. Индикатором равновесия моста служит усилитель с оптич. индикатором настройки типа 6E5. Диапазон измерений 0,2—2 500 000 *ом* с точностью 1%. Я. Лапин

32278. **Счетная линейка для вычисления результатов полярографических определений. Щербов Д. П.** В сб.: Опыт работы геологов- разведчиков Казахстана. Алма-Ата, АН КазССР, 1957, 149—151

Описана счетная линейка (типа логарифмической), позволяющая быстро обрабатывать результаты полярографич. измерений, проводимых при различной чувствительности гальванометра. Ю. Плесков

32279. **Электрохимическое исследование угольного электрода с газовым пузырьком. Карницкий В. А., Камышников И. Ф., Богомаз Н. К.,** Тр. Отчетн. научн. конференции (Ростовск.-н/Д. мед ин-т) за 1956 г. Ростов-на-Дону, 1957, 843—847

Графитовый электрод, покрытый Pt-чернью, может быть применен вместо платинированного Pt-электрода при определении pH. Точность измерений ~0,05 ед. pH. Ю. Плесков

32280. **Простой метод определения изотермы адсорбции паров на твердом веществе. Хшонщевский, Вронский** (Prosta metoda wyznaczania izotermy adsorpcji w układzie gaz — ciało stałe. Chrząszcewski Józef, Wroński Mieczysław), Roczn. chem., 1957, **31**, № 1, 297—299 (польск.; рез. англ.)

Описан простой объемный прибор для измерения изотерм адсорбции паров. Прибор состоит из газовой бюретки, соединенной с Hg-манометром, вакуумной установкой и двумя сосудами с кранами для адсорбента и адсорбируемого в-ва. Приведены расчетные ф-лы. А. Сарахов

32281. **Новые вспомогательные приспособления для хроматографических и электрофоретических методов. Гоша** (Moderne Hilfsmittel für chromatographische und elektrophoretische Arbeitsmethoden. Gauchat Charles L.), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 18, 414 (нем.)

Кратко описаны новые, выпускаемые в Швеции приборы. 1. Колонка для препаративной хроматографии на бумаге, свернутой в рулон, с полиэтиленовой прокладкой, позволяющая разделять до 1 *г* аминокислот в образце. 2. Составные хроматографич. колонки из ряда прогрессивно увеличивающихся полиэтиленовых звеньев, соединенных между собой капиллярными отверстиями и заключенных в общую оболочку из нержавеющей стали. Прибор позволяет производить хроматографирование по методу вытеснения под большим гидростатич. напором. 3. Колонка для электрофореза без носителя, с отбором разделенных фракций. 4. Карусельный фракционный коллектор, составленный из разъемных секторов с приемниками, расположенными в несколько концентрич. рядов; последовательно заполняются приемники очередного сектора, который после этого может быть снят с аппарата для дальнейшей обработки фракций, не ожидая окончания всего хроматографич. опыта. Отбор проб, по желанию, может производиться по времени, по числу капель или по объему. 5. Аппарат для микроэлектрофореза на бумаге улучшенной конструкции. В. Анохин

32282. **Пипетка для ввода вещества в газовую хроматографическую колонку. Расселл, Беднас** (Transfer cell for gas chromatography. Russell Douglas S., Bednas Marven E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1562 (англ.)

Для ввода в-ва в среду разреженного газа в колонке предлагается конструкция газовой пипетки с двумя вакуумными 3-ходовыми кранами, с охлаждающей рубашкой для жидкого азота. Газ вводят в колонку через иглу для шприца, которой прокалывается резиновая пробка на входном конце хроматографич. колонки. Вытеснение пробы из пипетки в колонку производится током инертного газа-носителя. В. Анохин

32283. **Кювета для хроматографии на бумаге под прямоугольным стеклянным колпаком. Симс** (A reservoir for paper chromatography for use inside a rectangular glass container. Sims A. L.), J. Scient. Instrum., 1957, **34**, № 11, 461 (англ.)

Кювета для проявляющего р-ра (при нисходящей хроматографии на бумаге) изготовляется из полиэти-

ленового стержня диам. 5 *см*, в котором перпендикулярно оси сделано 5 сверлений диам. 1,8 и глубиной 4,5 *см*. Сверления соединяются щелью 0,3 × 4 *см*. После заполнения проявляющим р-ром в щель вставляется полоса хроматографич. бумаги и кювета помещается под стеклянный колпак для проявления. Никакого дополнительного крепления бумаги не требуется. Л. Дмитренко

32284. **Прибор для измерения концентрации ядер сублимации. Варнер** (An instrument for the measurement of freezing nucleus concentration. Warner J.), Bull. Observ. Puy-de-Dôme, 1957, № 2, 33—46 (англ.; рез. франц.)

Приведена теория и описание прибора, состоящего из термостатируемого при —12° баллона, в котором исследуемая порция воздуха сначала сжимается с помощью ножной помпы, а затем резко охлаждается в результате мгновенного падения давления при сообщении баллона с атмосферой. В результате перенасыщения в баллоне образуется туман, в котором ядра сублимации становятся активными. Образующиеся на этих ядрах кристаллы льда падают в сменную тарелку с переохлажд. (на 2—3°) р-ром сахара, где они быстро растут и могут быть сосчитаны визуально. Ю. Топоров

32285. **Прибор для потенциометрического полумикротитрования. Робинсон** (Apparatus for semimicro potentiometric titrations. Robinson B. K. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/M 316. 5 pp., ill.) (англ.)

Прибор состоит из pH-метра и микропипетки на 0,005 *мл*, соединенной со шприцем, поршень которого движется электромотором. Точность измерения ~2%. Прибор особенно удобен для определения констант устойчивости комплексных соединений металлов. Ю. Плесков

32286. **Автоматический титратор. Гаванда** (Automatischer Titrator. Gavanda Ludwig), Mitt. Chem Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1957, 11, № 3, 77—78 (нем.)

Описываемый прибор для автоматич. титрования состоит из электронной схемы, связанной с двумя электромагнитными кранами, регулирующими поток титрующей жидкости, и pH-метра. pH-метр управляет схемой в зависимости от разности потенциалов на электродах, погруженных в титруемый р-р. Титрующий р-р подается сначала через клапан с большим проходным сечением, а при приближении pH в измерительной кювете к нейтр-ции реле автоматически переключает поток на второй клапан с малым проходным сечением. Кроме этого, общая скорость потока может регулироваться дополнительно вручную. Точность титрования составляет ±1 каплю титрующего р-ра. Прибор имеет 3 диапазона измерения: 0—10, 4—14 pH и 5 единиц pH в любой области. М. Людмирский

32287. **Аппарат для измерения поглощения водорода металлами. Котык, Мейгор, Дейвис** (An apparatus for measurement of the occlusion of hydrogen by metals. Kotyk M., Magor J. K., Davis H. M.), Metallurgia, 1957, 56, № 335, 153—155 (англ.)

Описан прибор для измерения поглощения металлом водорода, полученного при термич. диссоциации. Действие прибора заключается в том, что металлич. образец нагревается в герметичном сосуде в атмосфере водорода и при нескольких т-рах измеряется равновесное давление между водородом и металлом. Сравнение с данными, полученными в результате аналогичных экспериментов со стеклянным образцом, не удерживающим водорода, дает кол-во водорода, удержанное металлом при данной т-ре. Г. Людмирская

32288. **Установка для восстановлений посредством гидрида лития и алюминия. Прони** (Assembly for lithium aluminum hydride reductions. Pronay Andrew C.), Chemist Analyst, 1956, 45, № 1, 23—24 (англ.)

При проведении р-ций восстановления посредством $LiAlH_4$ (I) для очистки продажного I применен прибор, являющийся модификацией аппарата Сокслета. В одно из горлышек трехгорлой склянки вставлена делительная воронка (B); к ней сверху присоединен стеклянный патрон, в котором находится I, нанесенный на стеклянную вату; сверху к патрону присоединен обратный холодильник. В другое горлышко входит стеклянная трубка, присоединенная к тому же холодильнику. Среднее горлышко служит для введения в склянку эфирного р-ра восстанавливаемого в-ва. Кран, присоединенный к B, позволяет выпускать воздух при приливании р-ра I в B. Б. Анваер

32289. **Лабораторный метод получения из воздуха азота без следов кислорода. Фархат, Азиз, Дьюбаш** (Laboratory method for obtaining oxygen-free nitrogen from air. Farhat Aziz, Dubash Elias), Pakistan J. Scient. Res., 1957, 9, № 2, 83—84 (англ.)

Описан прибор для получения из воздуха потока инертного газа, свободного от $O_2$. Воздух пропускают через р-р $NH_3$; полученная смесь реагирует в колонке с Cu-стружками, нагретыми до 600—800°: $3CuO + 2NH_3 = 3Cu + 3H_2O + N_2$. Остатки $O_2$ удаляются описанным ранее методом (Badger W. L., J. Industr. and Engng Chem., 1919, 11, 1052). Избыток $NH_3$ и пары $H_2O$ удаляются пропусканием смеси через $H_2SO_4$. А. Бабад-Захряпин

32290. **Прибор для непрерывного количественного поглощения хлористого водорода водой и метод вычисления количества поглощенного газа. Зелинский** (Laboràioryjna ciągla absorpcja pomiarowa chlorowodoru w wodzie oraz sposób jej obliczania. Zieliński Zb.), Przem. chem., 1957, 13, № 9, 506—508 (польск.; рез. русск., англ.)

Описан абсорбер для колич. определения HCl в газах, выделяющихся в результате проведения непрерывной р-ции. Приведен метод вычисления абсорбированного HCl. Резюме автора

32291. **О работе со щелочными металлами. Пугачевич П. П.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 2140—2142 (рез. англ.)

Описаны приемы очистки Na, K и Li перегонкой в вакууме, получения в вакууме их амальгам и приведены эскизы применяемых для этих работ приборов. Приготовленные по методу автора амальгамы щел. металлов хранятся годами, не изменяя своих свойств. И. Слоним

32292. **Приборы — анализаторы продуктов сгорания и газов. Монден** (Appareils analyseurs de fumées et de gaz. Mondin Ch), Chaud-froid-plomberie, 1957, 11, № 130, 37—48 (франц.)

Обзор газоанализаторов, выпускаемых французскими фирмами. Б. Анваер

32293. **Лабораторное приспособление для работы с твердыми веществами. Нап** (Laboratory-scale solids metering device. Knap James E.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 10, 837—838 (англ.)

Описано шнековое приспособление для ввода твердых продуктов в реакционный сосуд, изолированный от атмосферы. Приспособление допускает как непрерывную, так и ступенчатую подачу продукта и управляется от руки или с помощью моторного привода. Э. Финкель

32294. **Стабильность эталонов частоты на $NH_3$. Бонаноми, Принс, Герман, Карташов** (Stabilité d'étalons de fréquence à $NH_3$. Bonano-

mi J., Prins J. de, Herrmann J., Kartaschoff P.), Helv. phys. acta, 1957, 30, № 4, 288—290 (франц.)

Исследовалась стабильность частоты мол. генератора на $NH_3$. Стабильность частоты за длительный промежуток времени оказалась $\sim 2 \cdot 10^{-10}$. Отмечается важность применения прибора для хранения времени. В. Кввливидзе

32295. **Стеклянные приборы с оптимальной эффективностью на основе применения современной техники процессов и конструкций. Хельмрих** (Glasapparate mit optimalem Arbeitseffekt als Folge neuzeitlicher Verfahrens- und Konstruktionstechnik. Helmrich H. P.), Technik, 1957, 12, № 9, 603-605 (нем.)

Обсуждаются общие принципы проектирования и конструирования стеклянной лабор. аппаратуры. В качестве примера рассматривается разработка лабор. установок для перегонки воды и регенерации р-рителей. Б. Анваер

32296. **Приспособление для дистилляционных аппаратов. Шимек** (Destilační mezinástavce. Šimek Jaroslav), Chem. průmysl, 1957, 7, № 8, 416—417 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Описано приспособление для дистил. аппаратов на шлифах, которое включается между колбой и обратным холодильником. Приспособление позволяет, не прерывая дистилляции, подключать нисходящий холодильник или колбу-приёмник и контролировать т-ру поступающего пара с помощью термометра, вставляемого в спец. шлиф. Н. Туркевич

32297. **Дифференциальный гидрометр с подвижными остриями. Рампони** (Idrometro differenziale a punte mobili. Ramponi Francesco), Tecn. ital., 1957, 12, № 1, 17—20 (итал.; рез. франц.)

Описан переносный прибор для определения малых разностей уровней жидкости в сосудах. В. Щекин

32298. **О лабораторных центрифугах и ультрацентрифугах. 4. Упрощенная оптическая система для воспроизведения градиента показателя преломления при измерениях диффузии и седиментации. 5. Прямое получение линейных диаграмм с базовой линией в седиментационных опытах. Видеман** (Über Laboratoriums und Ultrazentrifugen. Ein vereinfachtes optisches System zur Aufzeichung von Brechungsindexgradienten bei Diffusions- und Sedimentations-Messungе. 4. Mitt. Die Aufnahme direkter Liniendiagramme mit Basis von Sedimentations-Versuchen. 5. Mitt. Wiedemann E.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1831—1834: 1834—1836 (нем.)

4. Двухколлиматорная оптич. система типа Фильпота — Свенссона упрощена за счет замены второй коллиматорной линзы и объектива одним объективом, полностью принимающим на себя их функции. В дополнение к известным преимуществам обычной схемы, новая схема обеспечивает лучшую освещенность и снабжена спец. коррекционной насадкой.

5. Ранее описанный (Helv. chim. acta, 1947, 30, 648; 1948, 31, 40; Experientia, 1947, 3, 341) метод прямого получения электрофореграмм с базовой линией применен для получения аналогичных диаграмм при седиментации в ультрацентрифуге. Принцип метода состоит в том, что противовес заменяется такой же кюветой, как основная (с р-ром), но заполненной чистым р-рителем. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 70655. С. Френкель

32299. **Химическое матирование метакрилатовых пластиков. Биккер, Уинтер** (Chemical frosting of methacrylate plastics. Bicker Robert H., Winter Rolf G.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 10, 843 (англ.)

Предложено для создания матовой поверхности метакрилатовых пластиков (люцит, плексиглас) погружать их в конц. $HNO_3$. Матирование поверхности определяется длительностью пребывания в к-те. Э. Финкель

32300. **Самодельная высокотемпературная керосиновая горелка. Тэмп А. Н.**, Уч. зап. Гомельск. гос. пед. ин-т, 1956, вып. 3, 229—232

Описана конструкция и способ изготовления высокотемпературной керосиновой горелки, предназначенной для демонстрационных опытов и стеклодувных работ. Э. Финкель

---

32301 П. **Система монохроматора для спектрохимического анализа. Фасти** (Monochromator system for spectrochemical analysis. Fastie William G.) [Leeds and Northrup Co.]. Пат. США 2757568, 7.08.56

Оптическая система монохроматора смонтирована в корпусе цилиндрич. формы. В одном конце корпуса закреплено сферич. зеркало, а в другом — плоская решетка и щели монохроматора. Фокусировка падающего через входную щель света на решетку и разложенного излучения на выходную щель осуществляется двумя половинами одного и того же сферич. зеркала. Использование одного и того же зеркала упрощает конструкцию прибора, устраняет необходимость дополнительной юстировки зеркала и делает оптич. систему менее чувствительной к вибрациям. Оптич. система свободна от внеосевого астигматизма. Спектральная линия выводится на щель поворотом решетки. Монохроматор имеет задающий механизм, позволяющий выводить на щель наперед заданные спектральные линии и производить исследование различных участков спектра с заданной скоростью. В. Лыгин

32302 П. **Система монохроматора для спектрохимического анализа. Фасти** (Monochromator system for spectrochemical analysis. Fastie William G., [Leeds and Northrup Co.]. Пат. США 2750836, 19.06.56

Предлагается оптич. система светосильного монохроматора высокого разрешения. Коллиматором и объективом спектрометра служат две части сферич. вогнутого зеркала, расположенные симметрично относительно оптич. оси зеркала. Диспергирующим элементом является плоская отражательная решетка. Входная и выходная щели расположены в одной плоскости, перпендикулярной к оптич. оси. Одной из щечек входной и выходной щели является край круглого отверстия, а подвижные щечки имеют радиус кривизны отверстия. В другой конструкции щели подвижными щечками служит край кольца из упругого материала. Регулировка ширины щели осуществляется путем деформации кольца. В. Лыгин

32303 П. **Щелочно-земельные фториды, чувствительные к радиации, и их использование в качестве дозиметров. Шулман, Гинтер** (Radiation sensitive alkaline earth fluorides and dosimeters employing same. Schulman James H., Ginther Robert J.) [The United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2757292, 31.07.56

Свойство фторидов щел.-зем. элементов изменять окраску под воздействием ионизирующего излучения использовано для дозиметрии рентгеновского и $\gamma$-излучения. Предлагается 4 типа дозиметров для мягкого и жесткого излучения. Определение дозы производится визуально путем сравнения окраски чувствительного элемента с эталоном. Э. Финкель

32304 П. **Методы и прибор для количественного измерения содержания газа в смеси. Обермейер, Ритценталер** (Methods and apparatus for measuring quantitatively the amount of gas in a mixture. Obermaier Alfred A., Ritzenthaler Bruce A.) [Illinois Testing Labs, Inc.]. Пат. США 2761976, 4.09.56

Метод определения газа основан на измерении разности в токе ионизации, возникающем под действием источника Ra в 2 камерах, в одной из которых помещается некоторый стандартный газ, а в другой — исследуемая газовая смесь. Ток через усилитель подается к мотору, регулирующему положение движущегося электрода, на котором помещен источник Ra. В соответствии с положением этого источника изменяется ток ионизации. Точное измерение положения источника позволяет определять содержание газа, а также точку росы. Б. Анваер

32305 П. **Метод и аппаратура для автоматического титрования и контроля изменяющихся систем. Хоз, Стриклер** (Method and apparatus for automatic titration and control of variables. Hawes Roland C., Strickler Allen) [Beckman Instruments Inc.]. Пат. США 2770531, 13.11.56

Описан автоматич. электронный прибор для потенциометрич. титрования, пригодный для систем с быстро меняющимся составом. По мере приближения к конечной точке титрования скорость прибавления титрующего агента уменьшается, что устраняет возможность получения завышенных результатов. Прибор включается автоматически, когда электроды погружаются в исследуемый р-р; он может быть использован как pH-метр или милливольтметр с большим входным сопротивлением. Ю. Плесков

32306 П. **Прибор для выращивания монокристаллов и очистки веществ. Хортон** (Apparatus for growing singlocrystals and purifying substances. Horton Avery T.) [United States of America as represented by the Secretary of Commerce]. Пат. США 2754180, 10.07.56

Две несмешивающиеся жидкости помещены в вертикальной стеклянной трубке; верхняя жидкость поддерживается при т-ре выше т-ры плавления кристаллизуемого в-ва, нижняя — ниже т-ры плавления. Сосуд для кристаллизации, подвешенный на нити к оси мотора, при медленном опускании попадает в плоский пограничный слой между жидкостями, в котором создается высокий градиент т-ры и происходит кристаллизация. Положение этого слоя регулируется уравнительным сосудом. Б. Анваер

32307 П. **Прибор для определения влажности материалов. Саломон, Тетар** (Appareil de mesure du degré d'humidité de toutes matières. Salomon René, Tetard Charles), Франц. пат. 1117471, 23.05.56

Предложен спец. одночашечные весы, которые позволяют по спец. шкале непосредственно определять влажность исследуемого образца. Для этого образец взвешивается на этих весах во влажном состоянии. При этом шкала весов устанавливается в нулевое положение, затем образец на весах высушивается с помощью ИК-ламп и взвешивается снова. Второе взвешивание позволяет отсчитать непосредственно по шкале влажность образца. З. Хаимский

32308 П. **Прибор для отбора проб. Уотсон, Брески** (Sampling apparatus. Watson Emmett S., Bresky Donald R.) [The Perkin-Elmer Corp.]. Пат. США 2757541, 7.08.56

Предложено 3 конструкции кранов-переключателей, позволяющих попарно соединять несколько трубопроводов, соединять поочередно один трубопровод с несколькими другими и дозировать поток газа или жидкости введением на пути потока калиброванных отверстий различного диаметра. Конструктивно краны-переключатели представляют собой 2—3 пришлифованных диска, плотно прижатых друг к другу своими плоскостями. В дисках имеются соответствующие каналы, которые в неподвижных дисках соединены с трубопроводами аппаратуры. При повороте подвижного диска отверстия совпадающих каналов изменяют свое положение и соответствующий поток газа или жидкости либо направляется в другой канал, либо на его пути вводится калиброванное отверстие. Б. Анваер

32309 П. **Измерение объемов. Джордан, Линеуский** (Measurement of volumes. Jordan Merrill E., Lipousky Marvin D.) [Godfrey L. Cabot, Inc.]. Пат. США 2757534, 7.08.56

Предлагается метод точного определения объема отфильтрованного осадка, основанный на измерении разности уровней одной и той же порции Hg, наливаемой в тигель с пористым дном, до и после фильтрования. Уровень Hg измеряется электроконтактным способом; положение контакта определяется микрометром. Э. Финкель

32310 П. **Сосуд для растворов. Люсьен** (Blandningsbehallare. Lucien P.) [I. R. C. O. Soc. d'Applications et de Recherches Industrielles et Commerciales]. Шведск. пат. 155909, 4.09.56

Предложен сосуд для одновременного хранения двух разных в-в, которые можно держать изолированно друг от друга неограниченно долго и в любое время привести в контакт друг с другом. Сосуд для р-ров состоит из широкогорлой склянки, в горловине которой с помощью эластичной пробки укреплен стакан со 2-м в-вом. Пробка закрывает одновременно склянку и стакан. При необходимости смешать р-ры достаточно (не открывая склянку) оттянуть колпачок пробки и стакан, освободившись, упадет в склянку. М. Тойкка

32311 П. **Камера влажности. Миллер** (Humidity chamber. Miller Norman R.) [The United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2753164, 3.07.56

Описана конструкция камеры влажности, предназначенной для испытания электротехнич. приборов и материалов. Предусмотрена возможность испытания их при периодически изменяющихся относительной влажности и т-ре. Э. Финкель

32312 П. **Предметодержатель к бунзеновской горелке. Ройбал** (Bunsen burner attachment. Roybal Max J.), [Max M. Sanchez]. Пат. США 2764146, 25.09.56

Предлагается конструкция съемного приспособления для поддерживания в пламени бунзеновской горелки различных инструментов, приборов и материалов. Приспособление состоит из спец. пружинящей скобы, одеваемой на корпус горелки. Э. Финкель

**См. также:** Кварцевый компенсатор для исслед. поглощения и люминесценции кристаллов бензола и дейтеробензола 31415. Фотоэлектрич. спектрофотометр для исслед. прозрачности смешанных солей 31416. Двулучевой спектрометр для изучения инфракрасных спектров 31435. Спектрометр со штарковской модуляцией 31477. Прибор для исслед. кристаллич. структуры органич. соед. 31493. Гониометр со счетчиком Гейгера 31494. Спец. приставка к дифрактометру Норелко 31495. Электронный микроскоп с электронным зеркалом 31536. Высокотемпературные цилиндрич. вакуумные камеры спец. конструкции 31612. Прецизионные дилатометры 31614. Магнитный изотопный сепаратор 31629. Микрокалориметр для измерения тепловых эффектов дилатометрич. методом 31656. Изотермич. калориметр 31659. Аппаратура для измерения теплот гидрирования 31660. Принципы конструирования калориметрич. систем 31662. Усовершенствованные установки для проведения каталитич. исслед. с микроколичествами 31809. Установка для измерения электропроводности 31860. Механич. счетное устройство для вычисления степени чистоты 32136. Прибор для микроопределения свободных SH-групп сывороточных белков 11891Бх.

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ

**Рефераты 32313—32661** **№ 10** **25 мая 1958 г.**


# II

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

32313. **Исследования в области таутомерии. Кабачник М. И.**, Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, **15**, 9—28

Доклад. Библ. 18 назв.

32314. **Новый метод изучения двойственной реакционной способности и таутомерии. Шемякин М. М.**, Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, **15**, 73—79

Доклад. Ср. РЖХим, 1958, 17756.

32315. **О таутомерии и двойственной реакционной способности бензимидазолона. Эфрос Л. С., Ельцов А. В.**, Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, **15**, 81—94

Доклад. Библ. 34 назв. Ср. РЖХим, 1957, 65980.

32316. **Физические свойства аминоазокрасителей. VI. Внутримолекулярная водородная связь и таутомерия производных 4-оксиазобензола и высших гомологов. Савицкий** (Phisical properties of aminoazobenzene dyes. VI. Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in 4-hydroxyazobenzene derivatives and higher homologs. Sawicki Eugene), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 743—745 (англ.)

С помощью спектров поглощения исследована фенилгидразон ≠ фенилазотаутомерия в спирт. р-рах 4-фенилазо-1-нафтола (I), 5-фенилазо-8-оксихинолина (II), а также 2′-$CH_3$-I (Ia) и 2′-$CH_3$-II (IIa), 4′-$CH_3$-I (Iб) и 4′-$CH_3$-II (IIб), 2′-$CH_3OOC$-I (Iв) и 2′-$CH_3OOC$-II (IIв) и 4′-$C_2H_5OOC$-I (Iг) и 4′-$C_2H_5OOC$-I (IIг) (штрихами обозначены заместители в фенильной группе). Отношение $\Sigma'/\Sigma''$, где $\Sigma'$ — молярный коэф. погашения фенилгидразонной формы и $\Sigma''$ то же для азоформы, характеризует положение равновесия. $\Sigma'/\Sigma''$ для Ia, IIa, а также для Iб и IIб, обладающих электродонорными заместителями <, чем у I. Для Iг, имеющего электроноакцепторный заместитель $\Sigma'/\Sigma''$ >, чем у I. Для IIг этот эффект выражен слабее. В наибольшей степени $\Sigma'/\Sigma''$ увеличивается для Iв и IIв. Влияние заместителей на положение равновесия у I сходно с влиянием заместителей на таутомерию 4-диметиламиноазобензола, для которого введение 2′-$CH_3OOC$-группы также резко увеличивает содержание гидразонной формы. В случае II внутримолекулярная водородная связь 5-членного цикла в азоформе сравнивается с таковой для 6-членного цикла гидразонной формы, причем интенсивность полосы последней в видимой части спектра несколько более сильная. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 27611. С. Иоффе

32317. **Строение аллильных анионов. Ланфер** (Structure of allylic anions. Lanpher Edward J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 5578 (англ.)

Исследованы ИК-спектры ионных металлорганич. соединений $Me^+R^-$, где Me = K, Na, Li, Mg, $R^-$-анион аллильного типа. Показано, что $R^-$ имеет плоское строение; вращение вокруг связей сопряженной системы в значительной мере затруднено. В спектрах несимметричных $R^-$ обнаружены две интенсивные полосы вблизи 1525 и 1560 *см*$^{-1}$, относящиеся к поворотным изомерам (I) и (II). Вторая полоса отсутствует в спектрах анионов аллила, изобутенила и циклогексенила, для которых образование изомеров невозможно. В изученных анионах сопряженная система занимает крайнее положение в цепи. Соединения типа $(RCH\overset{...}{=}CH\overset{...}{=}CHCH_3)^-Me^+$ получить не удалось, так как происходит изомеризация молекулы.

$$\left[\begin{array}{c} \quad\;\; H \\ H{-}\underset{R}{C}{-}C{-}\underset{H}{C}{-}H \end{array}\right]^- Me^+ \quad I;$$

$$\left[\begin{array}{c} \quad\;\; H \\ R{-}\underset{H}{C}{-}C{-}\underset{H}{C}{-}H \end{array}\right]^- Me^+ \quad II$$

А. Савицкий

32318. **Стереохимия. II. Конформация алициклических соединений. Инубуси** (Inubushi Yasuo) Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, **29**, № 4, 378—388 (японск.)

Сообщение I см. РЖХим, 1958, 4464.

32319. **Ряд устойчивости стереоизомерных гидриндановых и гидринданоновых систем. Квинкерт** (Die Stabilitätenreihenfolge der stereoisomeren Hydrindan und Hydrindanon-Verbindungen. Quinkert G.), Experientia, 1957, **13**, № 10, 381—389 (нем.; рез. англ.)

С помощью конформационного анализа оценивается запас энергии и устойчивость *цис-транс*-эпимеров различных соединений ряда гидриндана и гидринданона, включая стероидные системы. Рассмотрено влияние ангулярных $CH_3$-групп (Turner R. B., J. Amer Chem. Soc., 1952, 74, 2118) и двух новых конформационных эффектов (алкилкетонные эффекты), вызванных заменой метиленовой группы на карбонильную.

В. Потапов

**32320. О взаимоотношении знака вращения моносахаров и принадлежности их к D- или L-ряду. Резниченко М. С.**, Сб. научн. работ. Ленингр. ин-т сов. торговли, 1957, вып. 11, 111—115

Предлагается правило, связывающее знак вращения альдоз и кетоз (в альдегидной форме) с их стереоконфигурацией: если гидроксил у верхнего (соседнего с CHO-группой) асимметрич. атома C стоит в проекционной ф-ле по Фишеру справа — знак вращения положителен, если слева — вращение отрицательно. Правое или левое расположение гидроксила у нижнего (соседнего с $CH_2OH$-группой) ассиметрич. атома C определяет принадлежность соответственно к D- или L-ряду. В. Потапов

**32321. Методы расщепления рацематов. Терентьев А. П., Потапов В. М.**, Успехи химии, 1957, 26, № 10, 1152—1179

Обзор способов расщепления рацематов на оптич. антиподы. Описаны методы: 1) механич. отбора кристаллов, 2) хим. метод (через диастереомеры) расщепления к-т, аминов, аминокислот, спиртов, карбонильных соединений, галоидных алкилов; резделение диастереомеров путем перегонки, 3) расщепление в форме мол. соединений. Библ. 464 назв. И. Ц.

**32322. Разделение на оптические антиподы и установление конфигурации 3-тиенилянтарной кислоты. Гроновиц** (Resolution and configuration of 3-thienylsuccinic acid. Gronowitz Salo), Arkiv kemi, 1957, 11, № 4, 361—371 (англ.)

3-тиенилянтарная к-та (I) разделена на оптич. антиподы. Для установления абс. конфигураций (АК) оптически активных I исследована их способность к образованию квази-рацематов (КР) с 2-тиенил- (II) и фенилянтарными к-тами (III). Применить для этого термич. анализ не удалось, так как I плавится с разложением. Исследованием рентгенограмм (в порошке) и ИК-спектров эквимолекулярных смесей (+)-II с (+)-I и (—)-II с (+)-I показано, что I не образует КР с II, что объяснено близостью строения, ведущей к образованию твердых р-ров вместо КР. Показано, что сама (±)-I является не рацематом, а твердым р-ром (+)- и (—)-I (идентичность т-ры плавления, близость рентгенограмм и ИК-спектров). Показано, что I и II изоморфны. Сравнением рентгенограмм смесей (+)-I-(—)-III и (+)-I-(+)-III доказано, что (+)-I и (—)-III образуют КР. Этот вывод подтвержден исследованием ИК-спектров смесей: *а*) (+)-I-(—)-III и *б*) (+)I-(+)-III: в спектре *а* отмечены существенные отличия от ИК-спектров компонентов (в области 7—9 μ), в спектре *б* отличия несущественны. Этот метод проверен также на смеси (—)-2- и (+)-3-тенилянтарных к-т, которые заведомо образуют КР. Из полученных данных сделан вывод, что I и III с одинаковым знаком вращения имеют одинаковую АК; так, АК (+)-I выражается ф-лой (*А*). Таким образом I через III и II связана с системой глицеринового альдегида. Показано, что в различных р-рителях (+)-I и (+)-II вращают почти одинаково; а при уменьшении длины волны (6438—5086 А) значение вращения для II возрастает быстрее, чем для I. Показано, что (—)-I рацемизуется примерно на 20% при кипячении (135 мин.) с 2 н. NaOH, т. е. в условиях, в которых по литературным данным II рацемизуется полностью, а III не рацемизуется. Из этого сделан вывод, что электронодонорные свойства заместителей возрастают в ряду $C_6H_5 < 3\text{-}C_4H_3S < 2\text{-}C_4H_3S$. (+)-I выделяют в виде соли с цинхонидином, которую разлагают 2 н. $H_2SO_4$ до (+)-I, т. пл. 170—173° (разл.; из воды), $[\alpha]^{25}D$ +102,3° (*c* 97 *мг*/10 *мл*; сп.). Из маточного р-ра выделяют (—)-I, которую очищают в виде соли с (—)-α-фенилэтиламином. Последнюю разлагают 2 н. $H_2SO_4$ до (—)-I, т. пл. 170—173° (из $H_2O$), $[\alpha]^{25}D$ —102,5° (*c* 0,10363 *г*/10 *мл*; сп.). Н. Волькенау

**32323. Изучение синтетических пиретроидов. Часть IX. Определение конфигурации α,δ-диметилсорбиновой кислоты. Иноуэ, Сугита, Оно** (Studies on synthetic pyrethroids. Part IX. Assignment of the geometrical configuration to α,δ-dimethylsorbic acid. Inouye Yuzo, Sugita Toshio, Ohno Minoru), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, 21, № 1, 5—10 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 47790.

**32324. Исследование в области синтеза этиленовых производных. Сообщение. X. Стереоспецифичный синтез *цис*- и *транс*-1,2-дихлор-2-арилмеркаптоэтиленов. Монтанари, Негрини** (Ricerche sulla etilenazione. Nota X. Sintesi stereospecifica dei cis e trans 1—2-dicloro-2-arilmercapto-etileni. Montanari Fernando, Negrini Adriana), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 10, 1061—1067 (итал.)

При нуклеофильной конденсации ArSH (I) с ClC≡CCl (II) получается *транс*-ArSC(Cl)=CHCl (III) и в качестве побочного продукта *транс*-$C_2H_5OC(Cl)$==CHCl (IV). Поскольку III образуются также при взаимодействии I с $ClCH{=}CCl_2$ (см. РЖХим., 1957, 26792). II должен быть промежуточным продуктом этой р-ции. Конденсация ArSCl (V) с ClC≡CH (VI) приводит к *цис*-ArSC(Cl) = CHCl (VII). Конфигурация III и VII доказана путем сравнения скоростей их дегалоидирования: 0,5 моля VII, (Ar = $C_6H_3$) дегалоидируется при 45° за 2 часа в присутствии 10 молей спирт. KOH, тогда как III остается в этих условиях без изменения. К 40 *г* кипящего эфирного р-ра 0,25 моля II за 1 час добавляют р-р 0,1 моля ArSNa в 40 *мл* спирта, разгонкой выделяют IV и III (приведены Ar, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): $C_6H_5$, 90, 133/17; *о*-$CH_3C_6H_4$, 79, 141—142/16; *п*-$CH_3C_6H_4$, 77, 146/15. К 0,5 *г* Na в 30 *мл* спирта добавляют 20 *г* эфирного р-ра ~12 *г* II, кипятят 90 мин., выделяют IV. В охлажд. льдом р-р 0,05 моля V в 100 *мл* этилацетата пропускают ~ 2,5 часа VI (из 32 *г* $(ClC{\equiv}C)_2Hg$, 96 *г* KCN и 19,2 *г* KOH в 320 *мл* воды), через 12 час. выделяют VII (приведены Ar, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): $C_6H_5$, 38, 140—142/23; *о*-$CH_3C_6H_4$, 26, 141—143/15; *п*-$CH_3C_6H_4$, 22, 142—144/15. Смесь 1 *г* VII (Ar = $C_6H_5$), 7,5 *мл* $CH_3$-COOH, 1 *мл* 36%-ной $H_2O_2$ и 1 капли конц. $H_2SO_4$ нагревают на водяной бане 1—2 часа, получают *цис*-$C_6H_5SO_2(Cl)C{=}CHCl$. Аналогично из VII и III образуются другие сульфоны (приведены Ar, конфигурация, т. пл. в °C): $C_6H_5$, *транс*, 70—72 (из лигр.); *о*-$CH_3C_6H_4$, *цис*, 77—78 (из сп.). *транс*, 52—53 (из петр. эф.); *п*-$CH_3C_6H_4$, *цис*, 67—68 (из петр. эф.), *транс*, 79—80 (из лигр.). Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 25132. С. Завьялов

**32325. Эпимеризация некоторых циклогексанолов под действием натрия. Корнюбер, Кондрашов** (Épimérisation de certains cyclohexanols sous l'influence du sodium. Cornubert Raymond, Kondrachoff Wladimir), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 17, 1362—1366 (франц.)

Показано, что 2*Э*-метилциклогексанол-1*А* (I) [87—88%-ный; получен гидрированием α-метилциклогексанона (II) на Pt в $CH_3COOH$-HCl] не претерпевает инверсии в присутствии Na в эфире (15—20°, 90 час.) даже в атмосфере $O_2$. Но в присутствии смесей флуоренон-флуоренол или бензофенон (III)-бензгидрол

(IV) в $O_2$ или на воздухе (15—20°, 48 час.; 1 моль I 5 *г-атома* Na в 110 *мл* эфира) I частично превращается в II и в 2Э-метилциклогексанол-1Э (V). В $N_2$ эпимеризация не идет. Отмечены следующие обстоятельства. а) Инверсия по существу зависит только от присутствия III; можно употреблять один III (16,2 *г*) (или один IV, так как последний под действием Na и $O_2$ превращается в III). б) Согласно предположению Шленка III присоединяет 2Na, образуя $(C_6H_5)_2CNa(ONa)$ (VI). в) Сделан вывод, что металлирующим (и следовательно эпимеризующим) агентом является Na у C-атома в VI. $(C_6H_5)_3CONa$ не вызывает эпимеризации; IV в присутствии 1 *г-атома* Na не вызывает эпимеризации, хотя превращается на 90% в III. г) Действуя Na и циклогексанолом (или I) на III можно превратить его на 80% в IV, но через некоторое время в присутствии $O_2$ начинается окисление IV → III (последняя р-ция медленнее металлирования III и передачи им Na-атома на I). д) Из всего вышесказанного сделан вывод, что эпимеризация I идет через II. Предложена приблизительная схема р-ции, которая требует дальнейшего уточнения:

$$IV \rightarrow (C_6H_5)_2CH(ONa) \rightarrow III \rightarrow VI \xrightarrow{I} (C_6H_5)_2CH(ONa) +$$

$$+ \rangle CHONa; \rangle CHO^- + Na^+ \rightarrow \overset{^-O—O^+}{\longleftarrow} \rangle CH—O—O—O^- \rightarrow$$

$$\rightarrow H^- + {}^-O—O^+ + \rangle C{=}O; \quad II + (C_6H_5)_2CH(ONa) \rightarrow$$

$$\rightarrow \rangle CHONa \xrightarrow{2H_2O} V + IV + 2NaOH.$$

В пользу этой схемы говорят следующие данные. 1) Отдельно приготовленный $(C_6H_5)_2CH(ONa)$ при взаимодействии с II на воздухе образует 95% V. 2) Взаимодействие $(C_6H_5)_2CH(ONa)$ с II в $N_2$ приводит к IV и V с примесью 2% I. 3) Приготовленный в $N_2$ VI не реагирует на воздухе с II, хотя сам частично переходит в IV. Таким образом, кроме механизма, изображенного схемой, возможно еще только прямое действие Na на образовавшийся II. 4) VI присоединяет атом O, окрашенный р-р обесцвечивается и образуется III.

Н. Волькенау

32326. **Стереохимия и механизм бромдекарбоксилирования ненасыщенных карбоксилат-ионов.** Берман, Прайс (The stereochemistry and mechanism of the bromodecarboxylation of unsaturated carboxylate ions. Berman Joseph D., Price Charles C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5474—5476 (англ.)

Показано, что при прибавлении $Br_2$ к водн. р-рам Na-солей *n*-анисовой (I), α-тиофенкарбоновой-(II), фенилуксусной (III), *м*-метоксифенилуксусной (IV), *цис-* и *транс*-коричной (*цис*-V, *транс*-V),*цис-* и *транс*-стильбен-α-карбоновой (*цис*-VI, *транс*-VI), *d*, *l*- и *d*-гидратроповой (*d,l*- VII, *d*-VII) к-т происходит замещение $COO^-$-группы на Br. Из полученных результатов сделан вывод, что с $Br_2$ легко реагируют такие α,β- и β,γ-ненасыщ. к-ты, у которых при α- или при γ-C-атоме имеется легко доступная пара π-электронов (входящая в ароматич. систему или двойную связь), к которой легко присоединяется $Br^+$. Образующийся при этом катион (положительный заряд на β-C-атоме) недолговечен или является переходным состоянием. Это доказывается тем, что из *цис*-VI образуется только цис-α-бромстильбен (*цис*-VIII), а из *транс*-VI образуется *транс*-VIII. Найдено, что из *цис*-V образуется 60% *транс*-β-бромстирола (*транс*-IX), причем изомеризация происходит в процессе декарбоксилирования или после него, так как выделено 17% исходной *цис*-V. Для III принят тот же механизм с присоединением $Br^+$ к *о*-углероду и возникновением положительного заряда в β-положении к $COO^-$-группе. При выделении $CO_2$ в этом случае образуется промежуточный продукт с экзоциклич. двойной связью, который в результате аллильной перегруппировки переходит в бензилбромид (X). Высказано предположение, что бромдекарбоксилирование *d*-VII происходит без потери оптич. активности, но образовавшийся *d*-α-бромэтилбензол (XI) рацемизуется в присутствии брома в условиях опыта. Показано, что $C_6H_5COOH$, *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2COOH$ (XII), *n*-$NO_2C_6H_4CH_2COOH$ (XIII), гидрокоричная к-та и $(CH_3)_3COOH$ не реагируют в описанных условиях. Для XII это объяснено тем, что $CH_3O$-группа неблагоприятно ориентирует атаку $Br^+$; для XIII — тем, что π-электронная система бензольного кольца дезактивирована. IV реагирует с $Br_2$, но образует главным образом 2-бром-3-метоксифенилуксусную к-ту (XIV) и очень мало продукта декарбоксилирования [выделен в виде *м*-метоксибензилового спирта (XV)]. К р-ру 15,4 *г* I и 4 *г* NaOH в 150 *мл* воды прибавляют 16 *г* $Br_2$ (55°), причем получают *n*-броманизол, выход 82%, т. кип. 101—103°/15 *мм*, $n^{22}D$ 1,5609. Тем же методом из II получают 20% α-бромтиофена, т. кип. 48—50°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,5804, и 72% II; из III — 51% X, т. кип. 85—87°/16 *мм*, и 29% III; из IV — 74% XIV, т. пл. 114—115°, и 9% XV, т. кип. 110°/0.7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5405; фенилуретан, т. пл. 72—74°; из *цис*-VI — 53% *цис*-VIII, т. пл. 19° (из сп.), и 18% *цис*-VI, т. пл. 170°; из *транс*-VI — 30% *транс*-VIII, т. пл. 31° (из эф.), 21% *транс*-VI, т. пл. 137—138°, и 20% толана, т. пл. 59—60° (из сп.); из *транс*-V — 27% *транс*-IX, т. кип. 71—74°/1,3 *мм* $n^{20}D$ 1,6084, т. пл. 5—6°, 13% α,β,β-трибромэтилбензола (XVI) т. кип. 110—113°/1,5 *мм*, т. пл. 35—36° (из петр. эф.), и 26% *транс*-V; из *цис*-V — 32% смеси *транс-* и *цис*-IX (60 и 40% соответственно), т. кип. 58,5°/0,8 *мм*, $n^{22}D$ 1,6060, 26% XVI и 17% *цис*-V, т. пл. 55—56°; из *d,l*-VII — 7,6% *d,l*-XI, т. кип. 49—50°/0,6 *мм* (превращен в α-фенилэтиловый спирт, т. кип. 65—67°/0,5 *мм*), 67% *d,l*-VII и 10% ацетофенона, т. кип. 38—40°/0,5 *мм*; из *d*-VII — 8,5% *d,l*-XI и 65% *d*-VII, $[\alpha]^{25}D$ +46,1°.

Н. Волькенау

32327. **Исследования в области стереохимии. XXII. Приготовление и реакции тримезитилбора. Доказательство делокализации неспаренного электрона в радикал-ионах триарилбора и родственных ему свободных радикалах.** Браун, Додсон (Studies in stereochemistry. XXII. The preparation and reactions of trimesitylborane. Evidence for the non-localized nature of the odd electron in triarylborane radical ions and related free radicals. Brown Herbert C., Dodson Vance H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2302—2306 (англ.)

При действии $NH_3$ на $R_3B$ [R = фенил (I), R = α-нафтил (II)] образуются комплексы $R_3B \cdot NH_3$; $(CH_3)_3N$ присоединяется лишь к I. I и II реагируют количественно с $CH_3ONa$ с образованием $Na^+(R_3BOCH_3)^-$, с *трет*-$C_4H_9ONa$ р-ция не доходит до конца. I окисляется значительно быстрее и гидролизуется легче, чем II. Тримезитилбор (III) является инертным в указанных р-циях. По мнению авторов, различия в реакционной способности соединений $R_3B$ объясняются пространственными факторами. Присоединение Na к I, II и III ($Na + R_3B \rightarrow Na^+(R_3B\cdot)^-$) происходит с одинаковой легкостью, вероятно, вследствие делокализации неспаренного электрона в радикал-ионе $(R_3B\cdot)^-$. К кипящему р-ру $(CH_3)_3C_6H_2MgBr$ (IV) в 150 *мл* толуола [из 0,24 моля $(CH_3)_3C_6H_2Br$ и 0,29 моля Mg, кипячение 4—5 час.] добавляют р-р 0,036 моля $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (V) в 50 *мл* эфира, отгоняют эфир, добавляют 50 *мл* толуола, кипятят 4 часа, разлагают в 300 *г* льда и воды и 55 *мл* конц. HCl, к упаренному органич. слою добавляют 150 *мл* спирта, получают 6,5 *г* III с т. пл. 190,5—191,5° (из 300 *мл* сп.). Из 0,228 моля IV и 0,073 моля V получают димезитилборфторид, т. кип. 127—129°/0,5 *мм*, т. пл. 75,5—76,0° (запаянный

капилляр). При его гидролизе получают димезитилборную к-ту, т. пл. 140—141° (из петр. эф.).

А. Савицкий

32328. **В порядке дискуссии. Некоторые замечания к вопросу о σσ-сопряжении. Минкин В. И.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3173—3175

С точки зрения влияния σσ-сопряжения рассматривается вопрос об отличии в хим. поведении, с одной стороны, метиловых эфиров фенолов и N-метиланилинов и, с другой стороны, этиловых эфиров фенолов и N-этиланилинов.

М. Вольпин

32329. **Взаимодействие заместителей в бензольном ядре. Замещенные орто-толуиловые кислоты и их эфиры. Пельтье** (Interaction des substituants du noyau benzénique. Les acides *o*-toluiques substitués et leurs esters). Peltier Daniel. Bull. Soc. scient. Bretagne. Sci. math., phys. et natur., 1956, (1957), 31, Fasc. hors sér., 1—92) (франц.)

С целью исследования возможности применения обобщенного ур-ния Хамметта к соединениям, содержащим несколько заместителей в ядре, измерена константа диссоциации (p*K*) замещ. *o*-толуиловых к-т, *o*-$CH_3RC_6H_3COOH$ (I) и скорость гидролиза их метиловых эфиров, *o*-$CH_3RC_6H_3COOCH_3$ (II). Ниже для I приведены R, т. пл. в °C (для новых или полученных новыми методами I), p*K* (в воде при 20°): H, —, 3,98; 3-$NO_2$, —, 2,98; 4-$NO_2$, —, 2,95; 5-$NO_2$, —, 3,23; 6-$NO_2$, —, 2,40; 3-CN, 209 (из воды), 3,16; 4-CN, 195 (из 50%-ного водн. сп.), 3,14; 5-CN, 149 (из воды), 3,31; 3-Cl, 163, 3,43; 4-Cl, 170 (из бзл.), 3,75; 5-Cl, 173 (из сп.), 3,63; 6-Cl, —, 2,75; 3-Br, 153 (из сп.), 3,36; 4-Br, 182 (из сп.), 3,77; 5-Br, 170 (из сп.), 3,58; 6-Br, 108 (из бзл.), 2,71; 3-J, 124 (из водн. сп.), 3,26; 4-J, 172 (из водн. сп.), 3,79; 5-J, 180 (из водн. сп.), 3,62; 6-J, 115 (из бзл.), 2,70; 3-OH, 143, 3,83; 4-OH, —, 4,71; 5-OH, 185, 3,92; 6-OH, —, 3,53; 3-$CH_3O$, 145, 3,72; 4-$CH_3O$, 177, 4,54; 5-$CH_3O$, 147, 3,84; 6-$CH_3O$, 141, 3,46; 3-$C_2H_5O$, 125 (из водн. сп.), 3,73; 4-$C_2H_5O$, 146 (из водн. сп.), 4,54; 5-$C_2H_5O$, 95 (из водн. сп.), 3,86; 6-$C_2H_5O$, 93 (из водн. сп.), 3,51; 3-$NH_2$, 187, 3,92; 4-$NH_2$, 165 (разл.), 5,15; 5-$NH_2$, 196 (из воды), 4,14; 6-$NH_2$, з, 3,73; 3-$CH_3CONH$, 213 (из 50% водн. сп.), 3,55; 4-$CH_3CONH$, 247, разл.; из 50%-ного водн. сп.), 4,12; 5-$CH_3CONH$, 223 (из 50%-ного водн. сп.), 4,12; 6-$CH_3CONH$, 189 (разл., из 50%-ного водн. сп.), 3,28. Предложен метод расчета p*K* I ($R = NH_2$), в котором учтено влияние эффекта сверхсопряжения с группой $NH_2^+$. Полученные результаты трактуются с точки зрения подавления резонанса. Автор делит пространственные влияния на две группы: первичный эффект (SI), изменяющийся с накоплением заместителей в молекуле и вызывающий их отклонение от плоскости ядра, и вторичный эффект (SII) — пространственные препятствия действию реагента. Рассмотрены соотношения эффектов SI и SII при различных положениях заместителей, а также условия, при которых соблюдается обобщенное ур-ние Хамметта $\lg(k_{x,y}/k_{н}) = y_0 + \varrho\sigma_x$. Полное соответствие этому ур-нию найдено лишь для заместителей в положении 5. I синтезированы следующими методами. Нитрование I (R = H) дает I ($R = 3\text{-}NO_2$ и 5-$NO_2$), выход 24 и 46%. I ($R = 4\text{-}NO_2$) получен из соответствующего амида, т. пл. 167° (из сп.), синтезированного из нитрила с выходом 63%. Восстановление I ($R = NO_2$)$H_2S$ приводит к соответствующим I ($R = NH_2$). Большинство новых I синтезировано, исходя из I ($R = NH_2$), цианирование дает I (R = 3-CN, 4-CN или 5-CN), выход 23, 48 и 58%; диазотирование с последующей р-цией с $Cu_2Cl_2$ или $Cu_2Br_2$ или KJ соответственно дает I (R = 3-Cl, 4-Cl, 5-Cl), выход 65—70%, или I (R = 3-Br, 4-Br, 5-Br), выход ~ 65%, или I (R = 3-J, 4-J, 5-J), выход ~23%. Диазотирование I ($R = NH_2$) с последующим нагреванием приводит к I (R= 3-OH и 5-OH), выход ~ 60%. Для синтеза I ($R = NHCOCH_3$) соответствующие I ($R = NH_2$) нагревались с уксусным ангидридом, выход колич. Остальные новые I получены омылением соответствующих II. Впервые получены II (указаны R, метод синтеза выход в %, т. пл. в °C, т. кип. в °C/ *мм*): 4-$NO_2$ из I, —, 74, —; 3-$NH_2$, восстановление II ($R = 3\text{-}NO_2$)$SnCl_2$, 54, —, 158—160/14; 4-$NH_2$, также, 71, 70 (из разб. сп.), —; 5-$NH_2$, так же, 82, 40, 169/18; 6-$NH_2$, так же, 81, 15,5, 147/17; 3-$NHCOCH_3$, из I, —, 107 (из сп.), —; 4-$NHCOCH_3$, из I, —, 108, —; 5-$NHCOCH_3$, из I, —, 120, —; 6-$NHCOCH_3$, из II ($R = 6\text{-}NH_2$), —, 80, —; 3-Cl, из I, 16,5, —, 128/21; 4-Cl, из I, —, 16, 131/21; 5-Cl, из I, 30, —, 130/21; 6-Cl, из II ($R = 6\text{-}NH_2$), 74, —, 120/24; 3-Br, из I, —, 29, 140/21; 4-Br, из I, —, 9, 145/23; 5-Br, из I, —, 47, —; 6-Br, из II ($R = 6\text{-}NH_2$, 70, —, 141/21; 3-J, из I, —, —, 152/14; 4-J, из I, —, —, 155/17; 5-J, из I, —, 60, —; 6-J, из II ($R = 6\text{-}NH_2$), 44, —, 150/15; 4-OH, из I, —, 109 (из сп.), —; 6-OH, из II ($R = NH_2$), —, 32, 125/20; 3-$CH_3O$, из I (R = OH), 60—65, 27, 138/16; 4-$CH_3O$, так же, 60—65, —, 143/16; 5-$CH_3O$, так же, 60—65, —, 137/20; 6-$CH_3O$, так же, 60—65, —, 140/18; 3-$C_2H_5O$, из I (R = OH), 60—70, —, 138/17; 4-$C_2H_5O$, так же, 60—70, 25, 150/16; 5-$C_2H_5O$, так же, 60—70, 24, 148/18; 6-$C_2H_5O$, так же, 60—70, —, 139/16; 3-CN, из I —, 78, —; 4-CN, из I, —, 91, —; 5-CN, из I, —, 45 (из $CH_3OH$), —; 6-CN, из II (R = OH), 42, 42, 153/17. При кипячении со спирт. щелочью II (R = 6-CN) дает 3-метилфталевую к-ту, т. пл. 180—182°. Из I (R = 3-CN) получена 2-метилбензолдикарбоновая-1,3- к-та, т пл. 241°; диметиловый эфир, т. пл. 53°. Впервые синтезированы также 4-амидо-2-метилбензойная к-та, т. пл. 240—242°, и 5-амидо-2-метилбензойная к-та, т. пл. 255—258° (метиловый эфир, т. пл. 173°).

Г. Балуева

32330. **Исследование производных ацетилена. Часть LIII. Относительная сила некоторых ненасыщенных карбоновых кислот. Мансфилд, Уайтинг** (Reserches on acetylenic compounds. Part LIII. The relative strengths of some unsaturated carboxylic acids. Mansfield G. H., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4761—4764 (англ.)

С целью исследования относительной величины эффектов сопряжения, сверхсопряжения и индуктивных влияний в αβ-ацетиленовых к-тах, потенциометрич. методом определены значения $pK_a$ ряда к-т общей ф-лы $RC{\equiv}CCOOH$ (I), $RC{\equiv}CCH_2COOH$ (II) и $HC{\equiv}C[CH_2]_n COOH$ (III) в 0,1 *M* водн. NaCl при 25° (указано R или *n*, $pK_a$). Для I: H (Ia), 1,84; $CH_3$, 2,60; $C_2H_5$, 2,61; $C_4H_9$, 2,59; *трет*-$C_4H_9$ (Iб), 2,66; $(CH_3)_3CCH_2$ (Iв), 2,52; $CH_3C{\equiv}C$ (Iг), 1,94; $C_2H_5C{\equiv}C$, 1,89; $C_4H_9C{\equiv}C$, 1,89; $C_2H_5C{\equiv}CC{\equiv}C$, 1,67; *транс*-$CH_3CH{=}CH$, 2,66; $C_6H_5$, 2,23. Для II: H, 3,31; $CH_3$, 3,60; $CH_3C{=}C$, 3,23; $CH_2{=}CH$ (IIa), 3,37; $C_6H_5$ (IIб), 3,44. Для III: 2, 4,20; 3, 4,59; 4, 4,57. Определены также $pK_a$ к-т: $CH_2{=}C{=}CHCOOH$, 3,69; $C_6H_5CH{=}C{=}CHCOOH$ (IV), 3,68; *транс*-$HC{\equiv}CCH{=}CHCOOH$, 3,74; *транс*-$CH_3C{\equiv}CCH{=}CHCOOH$, 4,20; *транс-транс*-$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCOOH$ (V), 4,48; *цис-цис*-$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCOOH$ (VI), 4,51. Близость значений $pK_a$ для I с различными алкильными заместителями показывает, что сверхсопряжение C—H не играет роли в наблюдаемом возрастании $pK_a$ при переходе от Ia к замещ. к-там. Введение второй ацетиленовой связи повышает диссоциацию, но эффект дальнейшего увеличения полиацетиленовой цепи незначителен. Аналогичные закономерности имеют место и для II. Для к-т типа III диссоциация постепенно уменьшается при возрастании *n* от 0 до 3; при *n* = 4 дальнейшему уменьшению, по-видимому, препятствует взаимодействие между тройной связью и группой COOH с обра-

зованием цикла. При переходе от 2-*транс*-изомера **V** к 2-*цис*-изомеру **VI** р$K_a$ не изменяется, что указывает на отсутствие пространственных препятствий копланарности **VI**. Для синтеза **Iб** 31,10 *г* 3,3-дихлор-2,2-диметилбутана в 100 *мл* эфира постепенно добавляют к суспензии $NaNH_2$ (из 15 *г* Na) в жидком $NH_3$ (1 *л*), перемешивают 4 часа, добавляют 250 *мл* эфира, удаляют $NH_3$, добавляют большой избыток твердой $CO_2$ и через 14 час. осторожно приливают воду, затем разб. $H_2SO_4$. Выход **Iб** 33%, т. пл. 48—49°. Аналогично получены: **Iв**, из 1,2-дибром-4,4-диметилпентана, выход 37%, т. пл. 46,5° (из легкого петр. эф.). **Iг** получена из 1,4-дихлорбутина-2 (61 *г*) действием $NaNH_2$ (из 38 *г* Na), затем $CH_3J$ (71 *г*) и снова $NaNH_2$ (из 3 *г* Na): выход **Iг** 5%, т. пл. 118°. Для получения **IIа** гексен-5-ин-3-ол-1 в ацетоне окислен хромовой к-той, выход 19%, т. пл. 60—61°. Окисление 4-дифенилбутин-3-ола-1 приводит к **IIб**, выход 47%, т. пл. 71° (из легкого петр. эф.). При нагревании **IIб** с р-ром $K_2CO_3$ получена **IV**, т. пл. 92°. Часть LII см. РЖХим, 1958, 16783. Г. Балуева

32331. **Гидролиз некоторых ацилированных эфиров α-аминокислот, катализируемый хлористым кальцием и гидроксильным ионом. Мартин, Ниман** (The calcium chloride and hydroxyl ion catalyzed hydrolysis of several acylated α-amino acid esters. Marthin R. Bruce, Neimann Carl), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5828 (англ.)

При изучении в установке с постоянным pH (РЖХим, 1956, 4310) катализируемого основаниями гидролиза метилового эфира бензоилглицина (**I**) и метилового эфира ацетил-L-валина (**II**) до соответствующих ацилированных α-аминокислот и спиртов в присутствии $CaCl_2$ без буфера, исходя из схемы: $I + CaCl_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} I \cdot CaCl_2$; $I \cdot CaCl_2 + OH^- \xrightarrow{k_3} CaCl_2 +$ продукты гидролиза; найдено, что при 25° при конц-иях эфиров от 5 до $40 \cdot 10^{-3}$ *M* и $CaCl_2$ от 0,6 до 3,0 *M* $K = k_2 / k_1$ для **I** равно 25 при pH 7,9—8,4 и для **II** 2,8 при pH 7,90; соответственно $k_3$ равно 680—670 и 7,2 моль$^{-1}$сек$^{-1}$. В. Антоновский

32332. **Доказательство общего щелочного катализа в реакции гидролиза сложных эфиров. 1. Гидролиз алкиламиноацетилсалицилата. Гаррет**т (Evidence for general base catalysis in an ester hydrolysis. I. Hydrolysis of an alkyl aminoacetylsalicylate. Garrett Edward R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5206—5209 (англ.)

Измерена скорость гидролиза хлоргидрата метилового эфира пирролидилацетилсалициловой к-ты (**I**) при 30,3° в интервале pH 0,90—6,25. Продуктом р-ции является метиловый эфир салициловой к-ты. Возрастание псевдомономолекулярной константы скорости *k* при повышении pH указывает на отсутствие катализа ионами $H^+$. При постоянном pH значение *k* меняется в зависимости от конц-ии ацетатного буфера, что свидетельствует об общем катализе р-ции ионами $CH_3COO^-$. Катализаторами могут являться также молекулы воды или ионы $OH^-$. Рассмотрены возможные механизмы р-ции гидролиза **I**. Г. Балуева

32333. **Влияние 9(11)-двойной связи на направленность и механизм реакций, сопровождающихся разрывом связи алкил—кислород в ряду непредельных стероидов. Нес, Стил** (Influence of a 9(11)-double bond on the course and mechanism of alkyl—oxygen cleavage reactions of unsaturated steroid. Nes William R., Steele John A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1457—1465 (англ.)

В спирте в присутствии $CH_3COOK$ тозилат (**I**) дегидроэргостерина (**II**) вступает в сольволиз лишь немного медленнее, чем тозилат (**III**) эргостерина (**IV**); полупериод продолжительности р-ции (ПР) при 30° 1,64 часа для **III** и 2,16 часа для **I**. Продуктами сольволиза **I** и **III** являются соответственно 3,5-*цикло*-$\Delta^{7,9(11)22}$-эргостатриенол-6β (**V**) и 3,5-*цикло*-$\Delta^{7,22}$-эргостадиенол-6β (**VI**), который был выделен при кипячении **III** в водн. ацетоне в присутствии $KHCO_3$. Судя по УФ-спектру продукта сольволиза, наряду с **VI** образуются 3% 3,5-*цикло*-$\Delta^{6,8(14),22}$-эргостатриена (**VII**). Эти факты указывают на «гомоаллильное участие» (ГУ) (взаимодействие между π-электронами двойной связи и реакционным центром в положении 3 (см. РЖХим, 1956, 64198; 1957, 44665, 76978) двойной связи 5(6) и на отсутствие ГУ двойной связи 9(11) в р-циях сольволиза при $C_{(3)}$. При р-ции с 0,0002 *M* $(COOH)_2$ в спирте, содержащем 0,4% воды, **VI** дает 70% **VII** и ∼30% этилового эфира **IV** (**VIII**), тогда как **V** образует ∼85% этилового эфира **II** (**IX**) и 15% 3,5-*цикло*-$\Delta^{6,8(14),9(11),22}$-эргостатетраена (**X**). При этом **V** реагирует лишь не на много быстрее **VI** (ПР **V** 2,2 часа, ПР **VI** 3,3 часа), что также указывает на небольшую степень ГУ 9(11)-двойной связи. Однако, введение $\Delta^{9(11)}$-связи подавляет р-цию отщепления по сравнению с *ретро-изо*-стероидной перегруппировкой, что по мнению авторов можно объяснить уменьшением числа третичных Н-атомов в молекуле при введении $\Delta^{9(11)}$-связи или влиянием конформационных факторов. Роль последних подтверждается тем обстоятельством, что **III** при нагревании с пиридином за 17 мин. переходит в **VII**, тогда как **I** в тех же условиях за 4 часа дает лишь следы **X**. Авторы предполагают, что дегидратация **II** и **IV** в кислой среде представляет собой не гомоаллильную, а аллильную р-цию с предварительной миграцией $\Delta^5$-связи в сопряженное положение с С—О-связью при $C_{(3)}$. Препаративный метод получения **X** состоит в обработке **V** $CCl_3COCl$ в пиридине при 20°. 10 *г* **II** или **IV** (высушены азеотропной перегонкой с $C_6H_6$) и 12 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине выдерживают 12 час. при 20° в темноте, выливают в 1 *л* холодного 4%-ного р-ра $NaHCO_3$ и отфильтровывают **II** (11 *г*), т. пл. 112—113° (из ацетона), или неочищ. **III** (13,6 *г*, содержит **VII**). Для очистки **III** его перемешивают 1 час при 0° с эфиром и выдерживают 12 час. при −20°, получают 8 *г* **III**, т. пл. 110—112° (из ацетона). К кипящему р-ру 1 *г* $KHCO_3$ в 125 *мл* воды и 500 *мл* ацетона добавляют 2 *г* **III**, кипятят 5 мин. и отгоняют часть р-рителя, выход **VI** 1,1 *г* (неочищ.), т. пл. 131—133° (из ацетона). В тех же условиях **I** переходит в **V**, выход 60%, т. пл. 127—128° (из ацетона). При перекристаллизации **VI** из горячего спирта (возможно, содержащего следы к-ты) получают **VIII**, т. пл. 75—76°. Р-р 500 *мг* **VI** и 1 *мг* $(COOH)_2$ в 50 *мл* спирта кипятят 45 мин., упаривают, остаток хроматографируют на $Al_2O_3$. Петр. эфиром вымывают **VII**, выход 64%, т. пл. 103—104° (из ацетона), [α]*D* 95°. $CHCl_3$ вымывают 132 *мл* **VIII**, т. пл. 123—124° (из сп.). Аналогично (кипячение 1 час) из 443 *мг* **V** получают **IX**, выход 65% (вымывают эфиром), т. пл. 86—87° (из сп.), [α]*D* 197°, и смесь углеводородов (выход 11%), содержащую в основном **X** (судя по УФ-спектру). 200 *мг* **I** в 20 *мл* спирта кипятят 10 мин., добавляют 146 *мг* $KHCO_3$, выделяют смесь, содержащую 73% **IX**. При проведении р-ции в водн. ацетоне вместо спирта из 200 *мг* **I** получают 110 *мг* **II** (чистота 77%). Р-р 2 *г* **III** в 20 *мл* пиридина выдерживают 17 мин. при 100°, упаривают, кипящим петр. эфиром извлекают **VII**, выход 56% (очищают хроматографированием на $Al_2O_3$). Аналогично (30 мин.) из 2 *г* **I** получают **X**, выход 3%. Р-р 1 *г* **V** и 1 *мл* $CCl_3COCl$ в 20 *мл* пиридина выдерживают 12 час. при 20°, продукт р-ции хроматографируют на $Al_2O_3$. Петр. эфиром вымывают

0,4 *г* X, т. пл. 99—101° (из ацетона-$CH_3OH$). $CHCl_3$ вымывают II, выход 88 *мг*. X получают также р-цией V с 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COCl$. С $C_6H_5COCl$ и *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ V дает соответствующие эфиры V. Приведены данные об УФ-спектрах II, III, VI — VIII, X и об ИК-спектрах VI и VIII. $[\alpha]D$ определены в 1%-ном р-ре в $CHCl_3$ при 20°. Л. Бергельсон

32334. **Исследования по теории нуклеофильных присоединений. 5. Присоединение роданистоводородной кислоты из раствора KSCN к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты и некоторым другим соединениям с тройной связью. Островерхов В. Г.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 4, 474—482

Исследована кинетика нуклеофильного присоединения HSCN к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой к-ты (I) в $CH_3OH$ и $CH_3CN$. Скорость описывается ур-нием второго порядка. В метаноле в присутствии $CH_3COOH$ средние значения $k_2$ при 20° 2,4 и при 0° 0,564, $E = 11,5$ *ккал/моль*, $\Delta S = -27,5$*кал/градмоль*. Изменение конц-ии $CH_3COOH$ не оказывает влияния на $k_2$ в метаноле, а в ацетонитриле $k_2$ растет с увеличением конц-ии $CH_3COOH$. Присоединение HSCN из р-ров KSCN к I в $CH_3OH$, $CH_3CN$ и $CH_3COCH_3$ проходит и без добавок $CH_3COOH$, но ни в одном случае не доходит до конца. В р-ции KSCN в метаноле с метиловым эфиром пропиоловой к-ты (II) при 35° $k_2 \approx 5,8 \cdot 10^{-3}$ *л/моль/мин*. Для р-ции с нитрилом фенилпропионовой к-ты (III) $k_2 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ *л/моль/мин*. Метиловый эфир (IV) и амид фенилпропиоловой к-ты и соль 3-диэтиламино-1-фенилпропина-1 практически не реагируют с KSCN. Отмечено бо́льшее нуклеофильное сродство $SCN^-$ в р-циях присоединения к ацетиленам по сравнению с $J^-$. Константы соединений, использованных в работе: фенилпропиоловая к-та, т. пл. 137—138° (из $CCl_4$); IV, т. кип. 102—104°/215 *мм*, т. пл. 26—27° (из петр. эф.); III, т. пл. 38—38,5° (из метанола); II, т. кип. 100,5—101,5°/750 *мм*, $n^{22}D$ 1,4070, $d_4^{22}$ 1,0058. Сообщение 4 см. РЖХим, 1957, 47801. А. Ясников

32335. **Исследования по теории нуклеофильных присоединений. 6. Присоединение азотистоводородной кислоты к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты. Островерхов В. Г., Шилов Е. А.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 615—622

Изучена кинетика р-ции диметилового эфира ацетилендикарбоновой к-ты с р-ром $KN_3$ в 90%-ной $CH_3COOH$. Скорость р-ции подчиняется кинетич. ур-нию $v = k_3A[HN_3]^2$. Среднее значение $k_3$ при 15° 0,0747, а при 25° 0,183 $л^2моль^{-2}мин.^{-1}$. Энергия активации $E = 15 \pm 2$ *ккал/моль*. При увеличении конц-ии воды вдвое (с 5,5 до 10 *M*) скорость р-ции возрастает примерно в 3 раза. В водн. 90%-ном метаноле р-ция идет гораздо быстрее, чем в 90%-ной $CH_3COOH$, но не доходит до конца. В $CH_3OH$ с добавкой $CH_3COOH$ р-ция заканчивается почти мгновенно. Для объяснения кинетич. ур-ния предложены два механизма: или р-ция проходит через переходный комплекс строения

$$\begin{matrix} CH_3OOC \\ N_3^- \end{matrix} \!\!> C \equiv C < \!\! \begin{matrix} H \rightarrow N_3 \\ COOCH_3 \end{matrix} \quad A$$

(*A*) или, что, по мнению авторов, более вероятно, она проходит как нуклеофильное присоединение к тройной связи комплекса $-N_3 ... HN_3$. В качестве единственного продукта р-ции выделен ненасыщ. азид $H_3COOCC(N_3)=CHCOOCH_3$ (I), выход 75—80%, $n^{18}D$ 1,5085; $n^{23}D$ 1,5052. I выделяет $N_2$ при внесении его в конц. $H_2SO_4$ или в 20%-ный $SnCl_2$ в HCl. Перегоняется в вакууме при 91—96°/2,5—3 *мм* со значительным разложением. Строение I доказано превращением его при встряхивании с метанолом в присутствии $PtO_2$ в диметиловый эфир аспарагиновой к-ты, т. кип. 86—86,5°/3 *мм*, т. пл. 30,5—31,5°, $n^{20}D$ 1,5116. А. Ясников

32336. **Стереоспецифичные реакции нуклеофильных агентов с ацетиленами и галоидопроизводными винильного типа. Сообщение VI. Стереохимия катализируемой основаниями реакции присоединения *n*-толилтиола к некоторым отрицательно замещенным ацетиленам. Исключение из правила *транс*-нуклеофильного присоединения. Трус, Хейн** (Stereospecific reactions of nucleophilic agents with acetylenes and vinyl — type halides. Paper VI. The stereochemistry of basecatalyzed additions of p-toluenethiol to several negatively substituted acetylenes. An exception to the rule of *trans*-nucleophilic addition. Truce William E., Heine Richard F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5311—5313 (англ.)

Для проверки правила транс-присоединения нуклеофильных агентов к ацетиленам (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1957, 74303) авторы определили конфигурацию продуктов присоединения *n*-толилтиола (I) к монозамещ. ацетиленам, содержащим электроотрицательные группы. Р-цию проводили в абс. $C_2H_5OH$ с добавками $C_2H_5ONa$ или пиперидина. Р-ция для $HC{\equiv}CCOOC_2H_5$ (II) и $HC{\equiv}CCOC_6H_5$ (III) протекала по *транс*-схеме, образуя *цис*-изомер соединения с двойной связью. У $HC{\equiv}CCOO^-$ проходило *цис*-присоединение с образованием иона *транс*-β-*n*-толилмеркаптоакриловой к-ты (*транс*-IV). Этот случай, представляющий исключение из общего правила, авторы объясняют отталкиванием отрицательно заряженных карбоксилат-ионов и тиолат-ионов, благодаря чему тиолат-ион занимает *транс*-положение, а водород становится к $COO^-$ группе, т. е. в *цис*-положение к присоединяющейся группе. Реакционная способность у монозамещ. ацетиленов возрастает в ряду: алкил $<$ ArS $\leqslant$ Cl $\leqslant$ $C_6H_5$ $<$ $CO_2^-$ $<$ $CO_2R$ $<$ COAr. Из пропиоловой к-ты и I в абс. спирте в присутствии алкоголята получен *транс*-IV (85—90%), т. пл. 144,5—145,5° (из сп.), и *цис*-IV, т. пл. 136—137° (из сп. и бзл.). Р-ция между II и I в тех же условиях приводит к этиловому эфиру *цис*-IV (V), т. кип. 134—138°/1,3—1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5748, и небольшому кол-ву этил-ββ-диэтоксипропионата. Из V и 30%-ной $H_2O_2$ получен сульфон, т. пл. 80—81°. После гидролиза V р-ром NaOH в спирте получен *цис*-IV. При кипячении *цис*-IV в абс. спирте с $C_2H_5ONa$ не наблюдается изомеризации, а при облучении УФ-светом *цис*-IV переходит незначительно в *транс*-IV. *цис*-IV в $C_6H_6$ при действии $PCl_5$, а затем $AlCl_3$ переходит в 6-метилтиохромон (VI), т. кип. 138,0°/1,0 *мм*, т. пл. 69—70° (из петр. эф.). *Транс*-IV в тех же условиях не изменяется, а при длительной р-ции переходит в VI. Из III и I получен *цис*-*n*-$CH_3C_6H_4SH = CHCOC_6H_5$ (VIII), выход 94,6%, т. пл. 136—137,5°. Окисление VIII $H_2O_2$ приводит к *цис*-1-бензоил-2-*n*-толилсульфонилэтилену, т. пл. 129—130°. А. Ясников

32337. **О продуктах присоединения ртути к олефинам и возможном применении этой реакции для отделения олефинов. Шпенглер, Фрёммель, Шефф, Фауль, Лонский** (Über Quecksilber-Anlagerungsverbindungen der Olefine und deren möglichen Einsatz zur Olefin-Abtrennung. Spengler G., Frömmel H., Schäff R., Faul Ph., Lonsky P.), Brennstoff-Chemie, 1956, 37, № 3/4, 47—53 (нем.)

Изучена р-ция олефинов с ацетатом двувалентной ртути в метаноле: $RCH{=}CHR' + Hg(OOCCH_3)_2 + CH_3OH \rightarrow CH_3OCHRCHR'HgOOCCH_3 + CH_3COOH$. Скорости р-ций 1-, 2- и 3-алкенов относятся примерно, как 100 : 10 : 1, причем между скоростью р-ции 3-алкенов и тех олефинов, в которых двойная связь находится в положении дальше, чем положение 3, разницы

не отмечено. *Изо*-олефины реагируют быстрее нормальных, причем разница в скоростях р-ции тем больше, чем ближе разветвление к двойной связи. Р-ция может быть применена для выделения олефинов из смесей, напр., для разделения пропан-пропиленовой смеси. Н. Кельцев

**32338. Скорость гидратации метиленциклобутана и влияние структуры на термодинамические свойства реакции гидратации циклических олефинов с циклами малых размеров. Рис, Тафт, Бойд** (The rate of hydration of methylenecyclobutane and the effect of structure on thermodynamic properties for the hydration of small ring olefins. Riesz Peter, Taft Robert W., Jr, Boyd Robert H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3724—3729 (англ.)

Исследована кинетика гидратации метиленциклобутана (I) в 1—3 *M* р-рах $HNO_3$ в интервале 25—45° и скорость р-ции смеси I и 1-метилциклобутилена-1 (II) в 2,52 *M* р-ре $HNO_3$ при 25°. Значения $\Delta H_{акт}$ и $S\Delta_{акт}$ для газообразного **I** в 0,972 *M* $HNO_3$ составляют 15,83 *ккал/моль* и —28,81 энтр. ед. Значения констант скорости $k_p$ в 2,52 *M* $HNO_3$ составляют при 25° для II $4{,}69\cdot10^{-4}$ и I $3{,}2\cdot10^{-3}$ мол. $л^{-1}$ $атм.^{-1}$ $мин^{-1}$. Значения $\Delta H$ и $\Delta S$ растворения I в воде, вычисленные по изменению растворимости в интервале 15—45° составляют —6,43 *ккал/моль* и —29,5 энтр.ед. При кипячении р-ра 0,9 *M* 1-метилциклобутанола-1 (**III**) в 0,3 *M* $HClO_4$ в течение нескольких дней получена смесь, содержащая 45% II, 20% I и 35% изопрена. Из этих данных и значения равновесного давления олефинов над 1 *M* р-ром III в 0,0973 *M* $HClO_4$ при 70° получено значение константы равновесия $K_p$ 500 моль.$л^{-1}атм^{-1}$ для р-ции $I + H_2O \rightarrow III$, а также вычислено, что свободная энергия образования газообразного **II** более отрицательна, чем I на величину, лежащую между 500 и 2000 *кал/моль*. Сравнением данных, полученных для I, II и III, а также полученных ранее данных для изобутилена (**IV**) и *трет*-бутилового спирта, 1-метилциклопентена-1 (**V**) и 1-метилциклопентанола-1 (**VI**) установлено, что относительная константа равновесия (ОКР) гидратации олефина (по отношению к **IV**) в случае **I** и **II** составляет 200 и 30, а в случае **V** 0,073. Это объясняется уменьшением напряжения в четырехчленном цикле при превращении $I \rightarrow III$ и $II \rightarrow III$ и увеличением отталкивания между водородными атомами пятичленного цикла при р-ции $V \rightarrow VI$. Относительные константы скорости (ОКС) гидратации в случае **I** и **II** равны 0,6 и 0,2, а в случае **V** 2,29. Значения $\Delta H$ и $\Delta S$ равновесия гидратации и $\Delta H_{акт}$ и $\Delta S_{акт}$ для **V** имеют разные знаки. В противоположность этим результатам ОКР дегидратации, значения $\Delta H$ и $\Delta S$ изменяются при переходе от **VI** к **III** симбатно с значениями ОКС и $\Delta H_{акт}$ и $\Delta S_{акт}$. Эти результаты свидетельствуют, по мнению авторов, о том, что переходное состояние гидратации не содержит ковалентно-связанной воды, а при дегидратации молекула воды отщепляется от сопряженной к-ты карбинола с образованием олефина или переходного состояния. На этом основании отвергаются механизмы, включающие в переходном состоянии (ПС) шестичленный и четырехчленный циклы, классич. карбониевый ион или механизмы, полагающие лимитирующей стадией взаимодействие $\pi$-комплекса с молекулой воды. Предполагается, что р-ция лимитируется изомеризацией $\pi$-комплекса в карбониевый ион через ПС, которое в отношении распределения электронной плотности аналогично классич. карбониевому иону, а по расположению ядер ближе к $\pi$-комплексу, образование которого из олефина и протона не требует заметных изменений в конфигурации ядер олефина.
И. Моисеев

**32339. Несимметричное элиминирование от формально симметричного карбониевого иона. Баллингер, Мар** (Unsymmetrical elimination from a formally symmetrical carbonium ion. Ballinger P., Mare P. B. D. de la), Chemistry and Industry, 1957, № 47, 1545 (англ.)

При взаимодействии HOCl с $CH_2Cl^{36}CCl{=}CH_2$ образуется карбониевый ион (I), в котором взаимодействие атома Cl с карбониевым центром закрепляет такую конформацию, которая неблагоприятна для от-

$$\underset{\text{I}}{CH_2{-}\overset{+}{C}ClCH_2Cl^{36}} \rightleftarrows \underset{\text{II}}{ClCH_2\overset{+}{C}Cl{-}CH_2}$$

щепления протона от $CH_2$-группы, соседней с этим атомом Cl. Ион I не успевает перейти в ион (II) и быстро отщепляет $H^+$ с образованием главным образом $ClCH_2CCl{=}CHCl^{36}$ (в основном *транс*).
М. Вольпин

**32340. О действии карбониевых ионов на триэфиры фосфористой кислоты и образовании эфиров фосфоновых кислот. Димрот, Нюрренбах** (Zur Entwicklung von Carbonium—Ionen auf Phosphorigsäuretriester und Bildung von Phosphonsäureestern. Dimroth K., Nürrenbach A.)., Angew. Chem., 1958, 70, № 1, 26—27 (нем.)

В поисках аналогии с действием $H^+$ на триалкилфосфиты (I) изучено действие различных ионов карбония на I. При действии фторбората триэтилоксония, трифенилметилфторбората и ди-(4-диметиламинофенил)-метилперхлората в $CH_2Cl_2$ или $CH_3CN$ на I (триметил-, триэтил-, трибутил- и три-β-фенетилфосфиты) легко образуются квази-фосфониевые соли (II), которые при действии воды, р-ра $NaHCO_3$ или алкоголята Na легко превращаются в диалкилфосфиты: $P(OR')_3 + R^+X^- \rightarrow [RP(OR')_3]^+X^-\ II \xrightarrow{H_2O} RPO(OR')_2$. Получены следующие II (перечисляются R, R′, т. пл. в °C): $C_2H_5$, $C_2H_5$, —14; $C_2H_5$, $CH_3$, жидкий; $C_2H_5$, $CH_2CH_2C_6H_5$, 35; $(C_6H_5)_3CH$, $C_2H_5$, 145; $(C_6H_5)_3CH$, $C_4H_9$,— (всюду $X = BF_4$). Трифенилфосфит и диалкилфосфиты не реагируют с изученными ионами карбония. М. Вольпин

**32341. Аллильные перегруппировки. XXXVI. Реакция диметиламина с α-метилаллилхлоридом. Янг, Уилк** (Allylic rearrangements. XXXVI. The reaction of dimethylamine with α-methylallyl chloride. Young William G., Wilk I. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4793—4795 (англ.)

Бимолекулярная р-ция замещения между диметиламином (I) и α-метилаллилхлоридом (II) в $C_6H_6$ при 49,6—69,6° протекает аномально по $S_N2'$ механизму. I с II дает не N,N-диметил-γ-метилаллиламин, как следовало ожидать по $S_N2$ механизму, а *транс*-N,N-диметил-γ-метилаллиламин (**III**). *Транс*-конфигурация **III** определена по ИК-спектрам, **III** идентифицирован встречным синтезом из I и *транс*-γ-метилаллилхлорида (**IV**). Взаимодействие I с II подчиняется ур-нию первого порядка относительно I и II в отдельности и ур-нию второго порядка по отношению к общему изменению конц-ии I и II; $E_{акт}$ 18,3 *ккал/моль*, $\Delta H_{акт}$ 17,6 *ккал/моль*, $\Delta S_{акт}$ —26,2 энтр. ед. Сравнивая полученные факты с известными ранее данными по взаимодействию триметиламина (V) с II в ацетоне ($E_{акт}$ 14,5; $\Delta S_{акт}$ —38; $\Delta H_{акт}$ —13,9) (РЖХим, 1956, 32341), авторы приходят к выводу, что в то время как I атакует только γ-углерод в II, V атакует α- и γ-углероды. Различие во взаимодействии I с II и V с II авторы объясняют тем, что а) в случае V нуклеофильная атака затруднена наличием добавочной $CH_3$-группы; б) основность I больше, чем V; в) H при N-атоме

в I может образовывать водородную связь, способствуя нуклеофильной атаке γ-углерода (см. *A*). Сравнение $\Delta S_{акт}$ для р-ции **I** с **II** и **II** с **V** невозможно из-за разной природы р-рителя и разных конечных продуктов (в случае **V** получаются *цис-* и *транс*-изомеры, в случае **I** только *транс*-изомеры). К р-ру **I** в $C_6H_6$ прибавляют **IV** (50°, 10 мин.; 20°, 3 дня), получают **III**, т. кип. 97—98°, $n^{25}D$ 1,4138, пикрат, т. пл. 78,5—79,5°. **III** получен также из р-ра **I** в $C_6H_6$ и **II** (20°, 1 день; 50°, 7 дней). Сообщение XXXV см. РЖХим, 1957, 26643.

В. Якерсон

**32342. Аллильная перегруппировка в ряду дизамещенных гексадиенов. Мартине** (Transposition allylique dans la série des hexadiènes disubstitués. Martinet Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 2, 181—183 (франц.)

Предложен механизм р-ции двойного обмена дизамещ. гексадиенов типа $CH_2=CHCHXCHXCH=CH_2$ (**I**) с AY (Y — галоид). В результате псевдомономолекулярной р-ции **I** с AY в промежуточной стадии образуется триполярный ион $CH_2=CHCHX\overset{\delta+}{C}H\cdots\overset{\delta-}{C}H\cdots\overset{\delta+}{C}H_2$, который в дальнейшем дает $CH_2=CHCHXCHYCH=CH_2$ (**II**) и $CH_2=CHCHXCH=CHCH_2Y$ (**III**). **II** и **III** реагируют дальше с AX независимо друг от друга: **II** с AX дает в промежуточной стадии ион $\overset{\delta+}{C}H_2\cdots\overset{\delta-}{C}H\cdots\overset{\delta+}{C}HCHYCH=CH_2$, который затем образует $CH_2=CHCHYCHYCH=CH_2$ (**IV**) и $CH_2YCH=CHCHYCH=CH_2$ (**V**); а **III** реагирует с AX с образованием в промежуточной ступени пентаполярного иона $\overset{\delta+}{C}H_2\cdots\overset{\delta-}{C}H\cdots\overset{\delta+}{C}H\cdots\overset{\delta-}{C}H\cdots\overset{\delta+}{C}H=CH_2Y$, который в дальнейшем дает **V**, $CH_2=CHCH=CHCHYCH_2Y$ (**VI**) и $CH_2YCH=CHCH=CHCH_2Y$ (**VII**). Таким образом, в результате р-ции можно ожидать получения 4 изомеров (**IV — VII**), каждый из которых имеет от 2 до 3 стереоизомеров. На практике же при действии $PBr_3$ на **I** (X = OH) получен *транс-транс*-изомер **VII** в небольшие кол-ва **IV** (Y = Br), а при действии $PCl_5$ на **I** (X = OH) выделены только *транс*-изомер **VI** и *транс-транс*-изомер **VII** (Y=Cl).

В. Райгородская

**32343. Изучение перегруппировки А. Е. Арбузова методом термографии. Арбузов Б. А., Фуженкова А. В.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 1, 89—92

Методом термографии подтверждено промежуточное образование очень нестойких продуктов присоединения (ПП) $(RO)_3P$ (**Iа, б**) (**а** $R=CH_3$, **б** $R=C_2H_5$) и R'X (X — галоид) при арбузовской перегруппировке. Для системы $(C_6H_5O)_3P$ (**II**) и $CH_3J$ при скорости нагревания (СН) 6—7° в 1 мин. в термограмме обнаружены 2 экзотермич. эффекта (ЭЭ) при 227 и 370°, при СН 3° в 1 мин. второй ЭЭ наблюдается при 292°. В случае ПП **II** и $CH_3J$ ЭЭ (3° в 1 мин.) лежит при 293°. 2 ЭЭ найдены также на термограмме смесей **II** с $C_6H_5CH_2J$ (**III**), $CH_3Br$, $C_2H_5Br$, $C_3H_7Br$, $ClCH_2ClCHOC_2H_5$ (**IV**) и $BrCH_2BrCHOC_2H_5$ (**V**). Для смесей **Iа, б** с $CH_3J$, $C_2H_5J$, *изо*-$C_3H_7J$, *н*-$C_4H_9J$, *изо*-$C_4H_9J$, **III**, $CH_3Br$, $C_2H_5Br$, *н*-$C_3H_7Br$, *н*-$C_4H_9Br$, $C_6H_5CH_2Br$ (**VI**) и $C_6H_5CH_2Cl$ найден один ЭЭ (СН 4—5° в 1 мин.), что объясняется сливанием в этих условиях обоих ЭЭ в один общий. Для систем **Iб** и **III** или $CH_3Br$ имеется 2 ЭЭ (с **III** при 97—99° и 150—152°, СН 4—5° в 1 мин.). При уменьшении СН и для других RX найдены 2 ЭЭ (для **Iб** с **VI** имеется 2 ЭЭ при СН 0,4° в 1 мин.). Для **Iб** и **IV** найдены 2 ЭЭ при 155 и 200—212° (СН 5° в 1 мин.). Второй ЭЭ при 117—125° найден для смеси **Iб** и **V**, нагреваемой сразу после смешения при 25° и через 6 дней.

В. Гиляров

**32344. О механизме перегруппировки α-нафталинсульфокислоты в β-нафталинсульфокислоту. Вайнштейн Ф. М., Шилов Е. А.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 9, 2559—2566

С помощью изотопа $S^{35}$ установлено, что перегруппировка (ПГ) α-нафталинсульфокислоты (α-I) в β-I в конц. $H_2SO_4$ проходит на 70—80% с обменом и на 30—20% без обмена со средой. ПГ с обменом состоит из стадии гидролиза α-I и сульфирования образующегося нафталина. ПГ без обмена может быть или внутримолекулярной ПГ, или результатом недостаточно быстрой диффузии комплекса, составленного из отделившейся сульфогруппы и ее акцептора. Установлено, что известные аналитич. методы определения β-I в смесях с α-I не могут служить для точного разделения изомеров, так как получаемые осадки солей β-I всегда содержат примесь α-I. Для освобождения β-I от α-I применен кислый гидролиз смеси.

А. Ясников

**32345. Механизм превращения оксима α-тетралона в α-нафтиламин. Ворожцов Н. Н., мл., Коптюг В. А.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 5, 657

Оксим α-тетралона (**I**) при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ в лед. $CH_3COOH$ в токе HCl при 100° превращается в α-нафтиламин (**II**). В продуктах р-ции обнаружено 31% **II**, 3,3% N-ацетил-**II**, 10,2% α-тетралона, 2% 2-хлор-1-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталина (**III**) и 8,6% 2-метил-3',4'-дигидронафт-1',2' : 4,5-оксазола (**IV**), строение которого подтверждено дегидрированием и встречным синтезом. Установлено, что первым продуктом превращения **I** является O-ацетил-**I** (**V**). Предложена схема р-ции с участием карбониевого иона 1-(=NH)-2-(H+)-$C_{10}H_8$; HCl в данном случае является донором протонов; в отсутствие HCl **V** не превращается в **II**. При кипячении с HCl **IV** расщепляется с образованием β-нафтола (91%). Предлагается схема этого превращения. Если расщепление **IV** проводить в присутствии хлоргидрата 2,4-динитрофенилгидразина при 20°, то р-ция останавливается на стадии образования 2-ацетокси-1-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталина (**VI**). Получены в-ва: оксим. **III**, т. пл. 120—120,5°; **IV**, т. кип. 104°/0,5 *мм*, $n^{16}D$ 1,5948, $d_4^{16}$ 1,1855, пикрат **IV**, т. пл. 145,5—146°; йодметилат **IV**, т. пл. 210—211,5°; хлоргидрат **IV**, т. пл. 222—224°; 2,4-динитрофенилгидразон **VI**, т. пл. 185—186°.

К. Вацуро

**32346. О предполагаемом механизме алкилирования нафталина и дифенила спиртами с катализатором $BF_3$. Ромадан И. А.**, Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, **14**, 49—61

Предположено, что при алкилировании нафталина (**I**), и дифенила (**II**) спиртами ROH нормального строения в присутствии $BF_3$ алкилирующим агентом является алкилкатион $R^+$: $ROH\cdot BF_3$ (**III**) $\rightarrow R^+ + (HOBF_3)^-$. При этом получены в-ва с неразветвленными радикалами без примеси полиморфных продуктов. Алкилирование изоспиртами протекает быстрее; вероятно, **III** распадается по схеме: **III** $\rightleftarrows (RO\cdot BF_3)^-H^+ \rightleftarrows C_nH_{2n} + H_2O\cdot BF_3$. $C_nH_{2n}$ алкилирует **I** и **II**, давая в-ва с третичными и нормальными радикалами и полимеры олефинов. К **I** или **II** прибавляют при 165—170° ROH, насыщ. $BF_3$, нагревают 1—6 час., из органич. слоя перегонкой с водяным паром отделяют полимеры, разгонкой остатка в вакууме 0,7—0,1 *мм* выделяют продукты алкилирования. Получены замещ. **I** (указан заместитель): 1-$C_3H_7$, 2-$C_3H_7$, $(C_3H_7)_2$, 1-$C_4H_9$, 2-$C_4H_9$, 1,4-$(C_4H_9)_2$, 1-$C_5H_{11}$, 2-$C_5H_{11}$, 1-$C_6H_{13}$, 2-$C_6H_{13}$, $(C_6H_{13})_2$, 1-*изо*-$C_3H_7$, 2-*изо*-$C_3H_7$, (*изо*-$C_3H_7$)$_2$, 1-*трет*-$C_4H_9$, 2-*трет*-$C_4H_9$, 1,4-(*трет*-$C_4H_9$)$_2$,

1,4-(*изо*-$C_4H_9$)$_2$, 1-*трет*-$C_5H_{11}$, 2-*трет*-$C_5H_{11}$, 1,4-(*трет*-$C_5H_{11}$)$_2$. ($C_5H_{11}$)$_2$. Получены замещ. II (приведен заместитель), *п*-$C_3H_7$, *п*, *п'*-($C_3H_7$)$_2$, *п*-$C_4H_9$, *п*, *п'*-($C_4H_9$)$_2$, *п*-$C_6H_{13}$, *п*, *п'*-($C_6H_{11}$)$_2$, *п*-(*изо*-$C_3H_7$), *п*-(*трет*-$C_4H_9$), *п*, *п'*-(*трет*-$C_4H_9$)$_2$, *п*-*трет*-$C_5H_{11}$, *п*-*изо*-$C_5H_{11}$, *п*, *п'*-(*трет*-$C_5H_{11}$)$_2$.

И. Цветкова

32347. **Дезалкилирование алкилароматических углеводородов и их производных в присутствии алюмосиликатного катализатора.** Казанский Б. А., Георгиев Х. Д., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 85—88

Изучено дезалкилирование этилбензола (I), *н*-пропилбензола (II), изопропилбензола (III), *н*-, *втор*-, *трет*-бутилбензола (IV, V и VI), *о*-, *м*- и *п*-цимола (VII, VIII и IX), *о*- и *п*-хлоркумола (X и XI) на промышленном алюмосиликатном катализаторе при 370—490° и объемных скоростях 0,8—4 час$^{-1}$. Кажущаяся энергия активации ($E_{\text{каж}}$) падает в ряду: I > II > > IV > XI > X > V > III > VIII > IX > VI > VII. Большая величина $E_{\text{каж}}$ I свидетельствует о том, что р-ция идет как каталитич., так и термич. путем. Это подтверждается также составом газообразных продуктов. В случае разветвленной алкильной группы $E_{\text{каж}}$ снижается в 2—2,5 раза. $CH_3$-группа оказывает активирующее, а Cl дезактивирующее влияние. Предполагая, что алкилы, обладающие третичным атомом С, в наибольшей степени способны к промежуточному образованию иона карбония, а алкилы с первичными С-атомами — в наименьшей, учитывая влияние заместителей, авторы считают, что каталитич. дезалкилирование алкилбензолов идет по ионному механизму.

В. Якерсон

32348. **О реакции перегидразонирования.** Арбузов А. Е., Китаев Ю. П., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 60—64

Для выяснения механизма р-ции Фишера изучено взаимодействие фенилгидразона ацетона (I) с 2,4-динитрофенилгидразином (II) и с $C_6H_5CHO$ (III). Показано, что арилгидразоны способны вступать в р-цию перегидразонирования, аналогичную переэтерификации, по схеме: $ArNHN{=}CR_2$ (IV) + $R_2'CO \rightleftarrows ArNHN{=}{=}CR'_2$ (V) + $R_2CO$; IV + $Ar'NHNH_2 \rightleftarrows Ar'NHN{=}CR_2$ (VI) + $ArNHNH_2$; IV + $Ar'NHN{=}CR_2' \rightleftarrows$ V + VI. 8 *г* I и 10 *г* II в 100 *мл* лед. $CH_3COOH$ нагревают до кипения (25 мин.), при охлаждении выпадает 2,4-динитрофенилгидразон ацетона, выход 90%. Аналогично 7,4 *г* I с 5,5 *г* III в 50 *мл* лед. $CH_3COOH$ дают 7,8 *г* фенилгидразона III.

И. Цветкова

32349. **Нитрамины и нитрамиды. Часть XI. Катализируемое кислотами разложение ON-диалкилнитраминов.** Брак, Ламбертон (Nitramines and nitramides. Part XI. The acid-catalysed decomposition of various ON-dialkylnitramines. Bruck Peter, Lamberton Alex. H.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4198—4206 (англ.)

Манометрически и спектрофотометрически исследована кинетика кислотного гидролиза: $RN{=}NOOR' + H_2O \xrightarrow{H^+} ROH + N_2O + R'OH$, где $R = CH_3$, $C_2H_5$, $(CH_3)_2CH$, $(CH_3)_3C$, $(CH_3)_3CCH_2$; $R' = CH_3$, $C_2H_5$, $(CH_3)_2CH$, $C_2H_5CHCH_3$, при 25—50° в водн. и 20%-ных водно-метанольных (80%) р-рах HCl. Разложение идет как р-ция первого порядка с константой скорости, пропорциональной конц-ии к-ты в разб. р-рах HCl и функции кислотности $h_0$ в более конц. р-рах HCl. Строение R сильно влияет на скорость гидролиза. По ускоряющему действию исследованные R располагаются в ряд $CH_3 < C_2H_5 < (CH_3)_3CCH_2 < (CH_3)_2CH$ $(CH_3)_3C$, соответствующий легкости отщепления $R^+$. Изменение структуры R' влияет на скорость гидролиза значительно слабее и в обратном направлении. Найдены параметры ур-ния Аррениуса. Наибольшая величина энергии активации (23 *ккал/моль*) найдена для R и $R' = CH_3$, наименьшая (15 *ккал/моль*) для $R = (CH_3)_3C$ и $R' = CH_3$. Соответствующие значения lg A 12,6 и 11,0 *л. моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$. Полученные данные согласуются с представлением о разрыве связи R—N и образовании ионов карбония $R^+$ в стадии, определяющей скорость. В пользу представления об образовании $R^+$, а не $R'^+$, говорят также результаты опыта получения и разложения $CH_3N{=}NOOCH(CH_3)C_2H_5$ (I) по схеме: (+)-$C_2H_5(CH_3)CHOH$ (II) → (−)-$C_2H_5(CH_3)CHBr$ (III) → (+)-I → (+)-$C_2H_5(CH_3)CHOH$ (IIa), причем IIa сохраняет 56% оптич. активности (ОА) II. Так как превращение II в III происходит со значительной рацемизацией, то сохранение 56% ОА свидетельствует о стереоспецифичности разложения I относительно R'. Механизм гидролиза диалкилнитраминов авторы представляют схемой: $RN{=}NOOR' + H^+ \overset{\text{быстро}}{\rightleftarrows} RN{=}NOO^+{-}HR' \xrightarrow{\text{медленно}} R^+ + N_2O + R'OH$, отмечая, что разрыв связей R—N и N—OR' может происходить одновременно или последовательно, но скорость р-ции определяется первым разрывом. Часть X см. РЖХим, 1956, 77954.

А. Рекашева

32350. **О механизме образования карбоната гуанидина из циангуанидина, бикарбоната аммония и аммиака в водном растворе.** Казарновский С. Н., Мощанская Н. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3386—3390

Исследована кинетика и механизм образования карбоната гуанидина из циангуанидина (I), $NH_4HCO_3$ (II) (I : II = 1 : 1,66) и жидкого $NH_3$ нагреванием в водн. р-ре при 100—150° 4 часа. В продуктах р-ции определялись бигуанид (III), гуанилмочевина, гуанидин (IV), меламин (V). Содержание IV в продуктах синтеза возрастает с увеличением продолжительности нагревания, скорость образования IV при этом уменьшается. С повышением т-ры скорость образования IV увеличивается. Максим. выход IV 40% получен при 140° (4 часа). IV образуется через промежуточный III. Скорость образования III меньше скорости превращения его в IV. III и гуанилмочевина в продуктах не обнаружены. Наряду с основной р-цией побочно получаются оксиаминопроизводные 1,3,5-триазина, V и мочевина. Мочевина образуется из $NH_3$ и $CO_2$, кол-во ее с увеличением продолжительности нагревания уменьшается вследствие гидролиза.

И. Цветкова

32351. **Изучение механизма поликонденсации 1,3-дихлорбутена-2 под влиянием катализаторов Фриделя — Крафтса.** Бархударян М. Г., Клебанский А. Л., Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-т, 1957, № 16, 47—53

Изучена р-ция поликонденсации 1,3-дихлорбутена-2 (I) в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса. Найдено, что в процессе р-ции происходит присоединение двух молекул I с образованием $CH_3CCl_2C(CH_2Cl)CH_2CH{=}CClCH_3$ (II). Из II путем отщепления HCl образуется $CH_3CCl{=}C(CH_2Cl)CH_2CH{=}CClCH_3$. При сочетании последнего с молекулой I происходит дальнейшая поликонденсация. Наряду с указанными соединениями происходит образование полимеров большего мол. веса, которые по данным испытаний могут применяться для получения пленкообразующих в-в.

К. Вацуро

32352. **Взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с хлоропреном под влиянием катализаторов Фриделя — Крафтса.** Бархударян М. Г., Клебанский А. Л., Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-т, 1957, № 16, 55—60

Изучалось взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 (I) с хлоропреном (II) в присутствии $FeCl_3$ и $AlCl_3$. Найдено, что первичным продуктом р-ции является 1,3,7-

трихлороктадиен-2,6 (III), образующийся путем присоединения I к II в положение 1—4. Полимеры образуются в результате ступенчатого присоединения молекул II к III. К. Вацуро

32353. **О возможном существовании комплексов переходных металлов с циклобутадиеном как промежуточных продуктов реакции. Бибер** (On the possible existence of transition-metal complexes of cyclobutadienes as reaction intermediates. Bieber Th. I.), Chemistry and Industry, 1957, № 33, 1126 (англ.)

Обсуждается механизм р-ций сополимеризации $C_2H_2$ с $CH_3C{\equiv}CCH_3$ и $CH_2{=}CHCN$, в которых ранее предполагалось образование комплекса Ni с циклобутадиеном как промежуточного продукта (РЖХим, 1957, 71492). Автор предлагает пути более строгого доказательства образования комплексов, в том числе с применением $C_2H_2$, меченного $C^{14}$. В. Глазков

32354. **Принципы систематики органических соединений на основе правильной системы углеводородов. Часть 1. Общие принципы и введение в систематику углеводородов. Юркевич** (Zasady systematyki związków organicznych na podstawie prawidłowego układu węglowodorów. Część I. Zasady ogólne oraz wstęp do systematyki węglowodorów. Jurkiewicz Jan), Koks, smoła, gaz, 1956, **1**, № 4, 143—152 (польск.; рез. русск., англ.)

Предложен новый принцип систематики углеводородов (УВ), основанный на введении параметра $N$, который характеризует степень насыщения УВ состава $C_nH_m$ водородом ($N = 4n/m$). Все УВ могут быть выражены общей ф-лой $(C_N H_4)_x$, где $N$ и $X$ могут принимать как целые, так и дробные значения. Взаимосвязь гомологич. рядов УВ наглядно выражается в системе ортогональных координат $n - N$. Приводятся кривые, показывающие закономерное изменение т-р кипения в зависимости от $N$. В. Потапов

**См. также.** Строение органич. соед. 31429, 31442, 31443, 31459, 31460, 31461, 31471, 31474, 31688, 31819

## СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц*

32355. **Применение трифторуксусного ангидрида и аналогичных соединений в органическом синтезе. I. 2. Акабоси**, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 8, 567—570; № 9, 647—651 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 14 и 24 назв.

32356. **Синтез углеводородов. 62. Метод синтеза алкенов и алканов разветвленного строения. Левина Р. Я., Кайкарис П. А., Трещова Е. Г.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 3, 165—168

Разветвленные этиленовые углеводороды (ЭУ) синтезированы р-цией аллильных галогенидов $(CH_3)_2C{=}{=}CRCH_2X$ (I) (а R = H, X = Br; б R = $CH_3$, X = Cl) с $(CH_3)_2RCMgCl$ (II) (а R = $CH_3$, б R = $C_2H_5$). К **IIа** (из 1,4 *г-атома* Mg, 1,4 моля $(CH_3)_3CCl$ и 500 *мл* эфира, выход 70%) прибавляют при т-ре от —70 до —60° эфирный р-р (1 : 1) 1 моля **Iа**, перемешивают 2 часа при той же т-ре, 2 часа при 20° и 5 час. при нагревании, смесь выливают на лед с 10%-ной $CH_3COOH$, продукт кипятят с Na, перегонкой выделяют 2,2,5-триметилгексен-4 (III). Аналогично (охлаждение до т-ры —40°) из Iа и IIб получают 3,3,6-триметилгептен-5 (IV); из Iб и IIа — 2,2,4,5-тетраметилгексен-4 (V), из Iб и IIб — 3,3,5,6-тетраметилгептен-5 (VI). Получены ЭУ (приведены ЭУ, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): III, 12, 126,5—127/726, 1,4218, 0,7370; IV, 10, 155—155,5/744, 1,4339, 0,7647; V, 17, 152,5—153/744, 1,4384, 0,7679; VI, 12, 182,5—183/750, 1,4487, 0,7910. В спектрах комб. расс. V и VI интенсивная частота 1662 *см*$^{-1}$. ЭУ гидрированием над $Ni/Al_2O_3$ при 160—170° превращены в парафиновые углеводороды (ПУ) (приведены ПУ, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): 2,2,5-триметилгексан, 123,5/750, 1,4001, 0,7095; 3,3,6-триметилгептан, 150,5/742, 1,4132, 0,7347; 2,2,4,5-тетраметилгексан, 147/748, 1,4130, 0,7352; 3,3,5,6-тетраметилгептан, 170,5—171/750, 1,4252, 0,7585. Для ПУ приведены спектры комб. рассеяния. Сообщение 61 см. РЖХим, 1957, 71507. И. Цветкова

32357. **Исследование производных ацетилена. Часть LIV. Получение и применение для синтезов этинилмагнийбромида. Джонс, Скаттебель, Уайтинг** (Researches on acetylenic compounds. Part LIV. The preparation and synthetical applications of ethynylmagnesium bromide. Jones E. R. H., Skatteböl L., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4765—4768 (англ.)

Действием р-ра $HC{\equiv}CMgBr$ (I) в тетрагидрофуране (II) на карбонильные соединения получены этинилкарбинолы с выходом 35—85%. Р-р $C_2H_5MgBr$ (4,8 *г* Mg, 140 *мл* II, ток $N_2$) прибавляют в струе $N_2$ порциями в 3—5 *мл* к 80 *мл* **II** (насыщ. $C_2H_2$), пропуская $C_2H_2$ через реакционный р-р. К полученному р-ру I прибавляют 0,14 моля карбонильного соединения в равном объеме II, через 12 час. разлагают р-ром $NH_4Cl$. Из ацетофенона получен $C_6H_5C(CH_3)(OH)C{\equiv}CH$, выход 35%, т. пл. 49° (из петр. эф.), из коричного альдегида образуется $C_6H_5CH{=}CHCH(OH)C{\equiv}CH$, выход 60%, т. кип. 90°/1 *мм*, т. пл. 67—68° (из петр. эф.), из дифенилацетальдегида получен 1,1-дифенилбутин-3-ол-2, выход 75%, т. пл. 73—74° (из петр. эф.). 6 *г* этилформиата в 10 *мл* **II** прибавляют при 0° к р-ру I (из 6 *г* Mg). Выход пентадиин-1,4-ола-3 40%, т. кип. 80°/0,05 *мм*, т. пл. 51—52° (из петр. эф.). Р-р $C_2H_5MgBr$ в 125 *мл* II (из 4,8 *г* Mg) прибавляют при 0° за 1,5 часа к р-ру 12,5 *г* диацетилена в 100 *мл* II. Через 30 мин. добавляют 8 *г* ацетона в 10 *мл* **II** и оставляют на 12 час., выход 2-метилгексадиин-3,5-ола-2 45%, т. кип. 36°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4935. Из остатка после перегонки выделяют 2,7-диметилоктадиин-3,5-диол-2,7, т. пл. 130—131°. Получены также (выход в %): 3-метилпентин-1-ол-2, 70; 1-хлор-2-метилбутин-3-ол-2, 60; пентен-1-ин-4-ол-3, 45; гексен-4-ин-1-ол-2, 85; нонадиин-1,4-ол-2, 85. Часть LIII см. РЖХим, 1957, 32330. К. Пузицкий

32358. **Исследование производных ацетилена. Часть LV. Получение и свойства некоторых полиацетиленовых кислот и их производных. Джонс, Томпсон, Уайтинг** (Researches on acetylenic compounds. Part LV. The preparation and properties of some polyacetylenic acids and their derivatives. Jones E. R. H., Thompson J. M., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2012—2017 (англ.)

Описан синтез полиацетиленовых к-т, их производных, приведены и проанализированы УФ-спектры полученных соединений. Гептадиин-2,4-овая к-та (I) и нонадиин-2,4-овая к-та (**II**) получены карбоксилированием MgBr-производных соответствующих диацетиленовых углеводородов. Триацетиленовые к-ты синтезированы по схеме: $RCH(OH)C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2OH \rightarrow RCHCl\text{-}C{\equiv}CC{\equiv}CCH_2Cl \rightarrow RC{\equiv}CC{\equiv}CC{\equiv}CH$ (R = $CH_3$, $C_2H_5$); далее, как при синтезе **I** и **II**. 17,5 *г* гексадиина-1,3 в 35 *мл* эфира прибавляют к $C_2H_5MgBr$ (**III**) (из 10 *г* Mg), кипятят 1 час и приливают к избытку твердого $CO_2$ (автоклав). Через 18 час. выделяют I, выход 50%, т. пл. 73—75° (из петр. эф.); Метиловый эфир I (**Iа**) (действием $CH_2N_2$), т. кип. 50°/0,01 *мм*, $n^{17,5}D$

1,5131. Аналогично из 21 *г* октадиина-1,3 и 6 *г* Mg синтезируют II, выход 40%, т. пл. 32—37° (из $C_5H_{12}$). К 74 *г* 1,4-дихлорбутина-2 прибавляют $NaNH_2$ (из 41 *г* Na 1,1 *л* жидкого $NH_3$), 100 *мл* эфира и за 10 мин. 18 *г* безводн. параформа в 100 *мл* эфира. Через 1 час обрабатывают $NH_4Cl$, фильтруют, фильтрат выпаривают в вакууме при ~20°. Остаток извлекают петр. эфиром, выпаривают при ~ 20°/0,01 *мм*, в остатке — пентадиин-2,4-ол-1 (IV), выход (неочищ.) 65%, $n^{20}D$ 1,521. В р-ре III (из 17 *г* Mg) заменяют эфир 320 *мл* $C_6H_6$, прибавляют 21 *г* **IV** в 170 *мл* $C_6H_6$ (охлаждение). Через 40 мин. вводят 18 *г* $CH_3CHO$ в 50 *мл* $C_6H_6$ и перемешивают еще 18 час. Выделяют гептадиин-2,4-диол-1,6 (V), выход 33%, после хроматографирования на $Al_2O_3$ и перегонки при 85° (т-ра бани)/$5 \cdot 10^{-4}$ *мм*, т. пл. 50—53° (из эф.). Аналогично из 26 *г* **IV**, 20 *г* Mg и 30 *г* $CH_3CH_2CHO$ синтезируют октадиин-2, 4-диол-1,6 (VI), выход 56%, т. кип. 100° (т-ра бани)/0,02 *мм*, $n^{21}D$ 1,5370. К 10 *г* **V** и 13,5 *мл* $C_5H_5N$ прибавляют при <30° 14,7 *мл* $SOCl_2$. Перемешивают 18 час., выливают в лед, выделяют 1,6-дихлоргептадиин-2,4 (**VII**), выход 35%, т. кип. 31°/0,01 *мм*, $n^{19}D$ 1,5530. Аналогично из 23 *г* VI получают 1,6-дихлороктадиин-2,4 (**VIII**), выход (неочищ.) 16 *г*, т. кип. 60°/0,01 *мм*, $n^{23}D$ 1,5457. Начальная фракция содержит ~ 30% 1-хлороктен-6-диина-2,4. К $NaNH_2$ (из 0,6 *г* Na, 30 *мл* $NH_3$) при —77° прибавляют 2 *г* **VIII** в 3 *мл* эфира и через 20 мин. избыток $NH_4Cl$. Извлекают *изо*-бутаном, экстракт выпаривают в вакууме до 50 *мл* (в присутствии $MgSO_4$), прибавляют 50 *мл* тетрагидрофурана, выпаривают до 15 *мл*; р-р октатриина-1,3,5 прибавляют при 0° к III (из 0,5 *г* Mg) в тетрагидрофуране. Через 30 мин. (15°) смесь выливают в избыток твердого $CO_2$ (автоклав). Через 18 час. смесь разлагают, эфирный экстракт после осаждения смолы пентаном выпаривают, кристаллизуют из $CH_2Cl_2$ при —70° нона-2,4,6-трииновую к-ту (IX), выход 10%, т. разл. 95° (из $CH_2Cl_2$). Аналогично IX из 2 *г* VII получают (через гептатриин-1,3,5) моногидрат октатриин-2,4,6-овой к-ты (X к-та), выход 0,2 *г*. Метиловый эфир X (получают действием 3%-ной $H_2SO_4$ в $CH_3OH$, 4 дня, 15°), т. пл. 53—56° (из петр. эф.). Из 1,1 *г* Ia и 10 *мл* $NH_4OH$ (3,5 часа, 15°) получают 0,6 *г* амида I (XI), т. пл. 148° (из сп. + бзл.). 0,17 *г* метилового эфира X смешивают при —5° с 2,5 *мл* $NH_4OH$, через 2 часа (15°, в темноте) извлекают эфиром 0,07 *г* амида X. 1 *г* **XI**, 1,5 *г* песка и 2 *г* $P_2O_5$ нагревают при 100—130°/0,01 *мм*, сублимат растворяют в 5 *мл* $C_5H_{12}$, промывают р-ром $K_2CO_3$, выпаривают при —5°, возгоняют при 20°/0,01 *мм*, получают 0,4 *г* нитрила I, т. пл. ~—5°, $n^{22}D$ 1,5387. Аналогичным путем 0,09 *г* IX превращают в нитрил IX. Ia с избытком $CH_2N_2$ (24 часа, ~ 20°) дает метиловый эфир 4-(бутин-1-ил)-пиразолкарбоновой-3 к-ты (XII), т. пл. 92—94° (из бзл.+ петр. эф.). 1,33 *г* пиперидина в 11 *мл* спирта прибавляют к 2 *г* **Ia** в 11 *мл* спирта, через 18 час. выделяют метиловый эфир 3-(1′-пиперидил)-гептен-2-ин-4-овой к-ты (XIII), т. кип. 140° (т-ра бани)/$10^{-4}$ *мм*, $n^{17}D$ 1,5551. 2,3 *г* **Ia** и 2,3 *г* циклопентадиена нагревают в запаянной трубке 3 часа при 95°. Через 18 час. извлекают петр. эфиром, выделяют 0,7 *г* метилового эфира 2,5-дигидро-2,5-эндометилен-6-(бутин-1′-ил)-бензойной к-ты (XIV), т. кип. 71° (т-ра бани)/0,01 *мм*, $n^{23}D$ 1,5335. Приведены данные УФ-спектра для I, II, Ia, XI, X, IX, метилового эфира X, метилового эфира IX, амида X, нитрила пентин-2-овой к-ты, нитрила I, нитрила **IX**, **VI**, **VII**, **VIII**, **XII**, **XIII** и **XIV** и ИК-спектры **XII**, **XIII** и **XIV**. Е. Караулова

32359. **Изучение ацетиленов. Часть II. Некоторые реакции Гриньяровских реагентов с галоидными пропаргилами. Модели линолевой и линоленовой кислот.** Нигам, Уидон (Studies with acetylenes. Part II. Some reactions of grignard reagents with propargylic halides. Model linoleic and linolenic acid systems. Nigam S. S., Weedon B. C. L.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3868—3873 (англ.)

Реакцией гексин-1-илмагнийбромида (I) с 1-бромгептином-2 (II) и 1,4-дихлорбутином-2 (III) в присутствии $Cu_2Cl_2$ получены соответственно тридекадиин-5,8 (IV) и гексадекатриин-5,8,11 (V) (через промежуточный 1-хлордекадиин-2,5 (VI)). При частичном гидрировании **IV** и **V** образуются *цис*-формы тридекадиена-5,8 (**VII**) и гексадекатриена-5,8,11 (**VIII**). **III** при взаимодействии с *н*-$C_4H_9MgBr$ дает смесь додецина-6 (IX), $CH_2{=}C(C_4H_9)C(C_4H_9){=}CH_2$ (X) и *н*-октана. Предполагается, что RMgX аномально реагирует с III, атакуя оба конца молекулы III. Аномальная атака у одного конца должна приводить к $CH_2{=}C{=}CRCH_2R$, который может изомеризоваться в $CH_2{=}CHCR{=}CHR$ (R=$C_4H_9$); судя по ИК-спектру, в продуктах р-ции содержится аллен. К **I** [из 5,14 *г* гексина-1 (XI) в 70 *мл* эфира] добавляют 0,25 *г* $Cu_2Cl_2$ и через 15 мин. 10 *г* II, через 3 часа кипятят 16 час., выход **IV** 48%, т. кип. 60—62°/$10^{-4}$ *мм*, $n^{22}D$ 1,4640 (содержит примесь 1—2% диенина, $\lambda_{макс}$ 270 *мμ*). **IV получен** также р-цией **I** с $CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CCH_2OSO_2CH_3$ (выход 78%). Гидрирование 4,2 *г* **IV** в 50 *мл* гексана над 4 *г* Pd-Pb/$CaCO_3$ приводит к ди-*цис*-**VII**, выход 55%, т. кип. 44—46°/$10^{-4}$ *мм*, $n^{20}D$ 1,4470 (содержит ~ 3% сопряженного диена, $\lambda_{макс}$ 227 *мμ*). Из 0,2 *г* **VII** и $Br_2$ в эфире (12 час. при 0°) получен тетрабромид $C_{13}H_{24}Br_4$ (65 *мг*), т. пл. 101°. Гидрирование **VII** в этилацетате над Pt (из $PtO_2$) приводит к *н*-$C_{13}H_{28}$, т. кип. 118—120°/17 *мм*, $n^{24}D$ 1,4255. 11,1 *г* **III** в 10 *мл* эфира медленно прибавляют к $C_4H_9MgBr$ (из 8 *г* Mg в 150 *мл* эф.) и 0,75 *г* $Cu_2Cl_2$, через 12 час. кипятят 8 час., выделяют 25% *н*-$C_8H_{18}$ и 65% смеси **IX** и **X**, содержание **X** 18%. Без $Cu_2Cl_2$ выход $C_8H_{18}$ 27%, **IX** + **X** 28%. 11,3 *г* **III** в 25 *мл* эфира прибавляют к **I** (из 25 *г* **XI**) в 150 *мл* эфира (0,75 *г* $Cu_2Cl_2$), через 12 час. кипятят 24 часа, выход **V** 55%, т. кип. 98—102°/$10^{-3}$ *мм*, $n^{19}D$ 1,4860 (судя по УФ-спектру, содержит примесь аллена, диена или енина). Гидрированием 1,8 *г* **V** над Pt (из $PtO_2$) в 50 *мл* этилацетата получают 1,4 *г* *н*-$C_{16}H_{33}$, т. кип. 88°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4345. Из **III** и $C_6H_5C{\equiv}CMgBr$ образуются лишь 7% дифенилбутадиина, т. пл. 86—87°; выделить триен из **III** и MgBr-производного 2-нонин-8′-ил-1,3-диоксолана не удалось, но восстановлением продуктов р-ции получено 25% 1,18-*бис*-1′,3′-диоксолан-2′-илоктадекана, т. кип. 155—156° (т-ра бани)/$10^{-4}$ *мм*, т. пл. 79°. При гидрировании 5,1 *г* **V** в 100 *мл* гексана над 5 *г* Pd-Pb/$CaCO_3$ образуются 76% три-*цис*-**VIII**, т. кип. 74—78°/$10^{-2}$ *мм*, $n^{17}D$ 1,4660 (содержит следы сопряженного диена, $\lambda_{макс}$ 229 *мμ*). Р-цией 3,4 *г* **VIII** с $Br_2$ в эфире получают 0,75 *г* гексабромида $C_{16}H_{28}Br_6$, т. пл. 190,5°. При взаимодействии **I** (из 20 *г* **XI**) с избытком **III** (88,6 *г*) в присутствии 0,5 *г* $Cu_2Cl_2$ образуются 40% **VI**, т. кип. 66—70°/$10^{-4}$ *мм*, $n^{22}D$ 1,4920. 5,6 *г* **VI** и Na-малоновый эфир (из 6,1 *г* малонового эфира) в 65 *мл* спирта (12 час., 20° + 4 часа, ~ 100°) после гидрирования продуктов р-ции над Pt (из $PtO_2$) дают 1,2 *г* децилмалонового эфира, т. кип. 80—82°/$10^{-4}$ *мм*, $n^{22}D$ 1,4360. Ч. I см. РЖХим, 1955, 31528. А. Файнзилберг

32360. **Синтез разветвленных триацетиленовых углеводородов. II. Получение 4,4,7,7-тетраметилдекатриина-2,5,8 и 3,3,6,6-тетраметил-1,8-дифенилоктатриина-1,4,7.** Захарова А. И., Ильина Г. Д., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3201—3203

4,4,7,7-тетраметилдекатриин-2,5,8 (I) и 3,3,6,6-тетраметил-1,8-дифенилоктатриин-1,4,7 (II) синтезированы р-цией $RC{\equiv}CMgBr$ (III) с $(CH_3)_2CClC{\equiv}CCCl(CH_3)_2$ (IV). I при озонировании дает $CH_3COOH$ и $(CH_3)_2C(COOH)_2$; II дает $(CH_3)_2C(COOH)_2$ и $C_6H_5COOH$, что подтверждает строение I и II. 45 *л* метилацетилена медленно (40—45 час.) пропускали при охлаждении

через $C_2H_5MgBr$ (из 24 *г* Mg и 124 *г* $C_2H_5Br$ в 700 *мл* эфира), смесь нагревали при 30—35° до прекращения выделения этана, к полученному **III** (R = $CH_3$) добавляли 2 *г* $Cu_2Cl_2$, 1 *г* $HgCl_2$ и по каплям **IV**, перемешивали 3 дня при 20°, кипятили 6 час., разлагали разб. HCl, выход **I** 45%, т. кип. 57—61°/3 *мм*, т. пл. 29°. Аналогично из **III** (R = $C_6H_5$) и **IV** (выдержка 8 час., 35°, и 12 час., 20°; разложение $NH_4Cl$, затем разб. HCl) получен **II**, выход 35%, т. пл. 142,5—143,5° (из бзн. + + петр. эф.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 78069.

И. Цветкова

32361. **Реакции, вызываемые γ-излучением. I. Присоединение бромтрихлорметана к алкенам. Хейба, Андерсон** (γ-ray initiated reactions. I. The addition of bromotrichloromethane to alkenes. Heiba El-Ahmadi I., Anderson Leigh C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4940—4944 (англ.)

Изучено взаимодействие бромтрихлорметана (**I**) с непредельными соединениями (НС) под действием γ-излучения (3,5-*ккюри*, $Co^{60}$). 0,25 моля НС и 1 моль **I** облучались (81 000 ф. э. р. в час) в ампуле под $N_2$ при т-ре 8—15°. Ниже приводятся: НС, время р-ции в часах, в-ва, полученные при р-ции, и соответственно их выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С: 1) циклогексен (**II**), 48, 3-бромциклогексен, 12,3, 64—65/15, —; *цис*-1,2-дибромциклогексан, 8,3, 52—53/1,5, —; 1,2-ди-(трихлорметил)-циклогексан (**III**), 2,5, 62—63/0,2, 102; 2-бром-1-трихлорметилциклогексан (**IV**), 63,5, 71—73//0,2, —; 2) циклопентен (**V**), 48, 1,2-дибромциклопентан, 9,8, 72—73/14, —; гексахлорэтан, —, —, 187; 2-бром-1-трихлорметилциклопентан (**VI**), 61,8, 60—63/0,8, —3; 3) инден (**VII**), 48, 3-бром-2-трихлорметилиндан, 78,5, 112—113/0,5, 33; 4) октен-1 (**VIII**), 48, 1,1,1-трихлор-3-бромнонан, 86, 74/1,2, —; 5) этиловый эфир коричной к-ты (**IX**), 116, этиловый эфир β-бром-α-трихлорметилгидрокоричной к-ты, 4,7, 110/0,1, 67; 6) 1,2-дихлорэтилен (**X**), 65, 1-бром-1,2,3,3,3-пентахлорпропан, 13,8, 51/0,1, —; 7) стирол (**XI**), 40, 1-бром-1-фенил-3,3,3-трихлорпропан, 39,1, 92—94/0,4, 55; 8) α-метилстирол (**XII**), 65, 2-фенил-4,4,4-трихлорбутен-1 (**XIII**), 15,1, 80/0,6, —; 3,4-диметил-3,4-дифенил-1,1,1,6,6,6-гексахлоргексан (**XIV**), 0,8, —, 172; 9) хлористый аллил (**XV**), 65, 2-бром-1,4,4,4-тетрахлорбутан, 82, 56—57/0,5, —; 10) цианистый аллил (**XVI**), 42, нитрил 3-бром-5,5,5-трихлорвалериановой к-ты (**XVII**), 82, 87/0,5, 15; 11) бромистый аллил, 48, 1,2,3-трибромпропан, 48, 46/0,6 ,16; 3-бром-1,1,1,5,5,5-гексахлорпентан, 44, 85/0,5, —; 12) 1,2-дибромэтилен, 65, 1-бром-3,3,3-трихлорпропан, 15,5, 75/25, —; *симм*-тетрабромэтан, 17, 51/0,3, —. Поведение бутена-2, а также **VII—X**, **XV** и **XVI** аналогично их поведению в р-циях с **I** под действием УФ-излучения и перекисей. **XI** легче реагирует под действием γ-лучей, **XII** в этих условиях менее реакционноспособен и дает небольшие выходы **XIII** и **XIV**, а *транс*-стильбен не реагирует с **I** вовсе. По реакционной способности все исследованные НС можно расположить в ряд: **XVI** > **VIII** > **VII** > **II** > **V** > **XV** > **XI** ≫ ≫ **XII** > **X** > **IX**. Гидролиз 5 *г* **IV** с 15 *г* 95%-ной $H_2SO_4$ при 105—110° приводит к *транс*-2-бром-1-циклогексанкарбоновой к-те, т. пл. 110—111° (из петр. эф.). Взаимодействие 28 *г* **IV** с $C_2H_5ONa$ (4,6 *г* Na в 50 *мл* спирта) при 40° дает 6,3 *г* 3-дихлорметиленциклогексена (**XVIII**), т. кип. 56—57°/1,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5320, и 4,8 *г* 7,7-дихлор-[4,1,0]-$\Delta^2$-бициклогептена (?), т. кип. 64—65°/1,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5068; приведен ИК-спектр. При кипячении 36 *г* **IV** с $(C_2H_5)_3N$ (10 час.) получено 5,2 *г* **XVIII**. При 2-часовом нагревании 2 *г* **III** с 10 *г* 95%-ной $H_2SO_4$ при 110° получено 0,6 *г* *транс*-1,2-циклогександикарбоновой к-ты. Гидролиз 12 *г* **VI** 40 *г* 95%-ной $H_2SO_4$ при 100° дает *транс*-2-бромциклопентанкарбоновую-1 к-ту, т. пл. 58° (из петр. эф.). Аналогично из 2 *г* **XVII** и 30 *г* $H_2SO_4$ получен амид 3-бром-5,5,5-трихлорвалериановой к-ты (**XIX**), т. пл. 116—117° (из воды). Кипячением 1 *г* **XIX** с 50%-ной HCl (к-той) получено 0,6 *г* соответствующей к-ты, т. пл. 66° (из петр. эф.). Кипячение 13,2 *г* **XVII** в 150 *мл* абс. спирта, насыщ. HCl (газ), привело к получению 9,8 *г* этилового эфира γ-трихлорметилкротоновой к-ты, т. кип. 74°/1,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4925, омылением которой 50%-ной HCl получена соответствующая к-та, т. пл. 83°; приведен ИК-спектр. При нагревании 27 *г* **XVII** при 180° (2 часа) получено 11,8 *г* нитрила 5,5-дихлорпентадиен-2,4-овой к-ты, т. кип. 41—42°/0,2 *мм*, $n^{23}D$ 1,5590, т. пл. 16°, из которого кипячением с 50%-ной HCl получена 5,5-дихлорпентадиен-2,4-овая к-та, т. пл. 128° (из петр. эф.). Приведены УФ-спектры нитрила и к-ты, а также **XVIII** и **XIX**.

А. Семеновский

32362. **К биосинтезу полиизопреноидов. I. Получение β-окси-β-метилглутаровой альдегидокислоты. Эггерер, Линен** (Zur Biosynthese der Polyisoprenoide. I. Darstellung von β-Hydroxy-β-methyl-glutaraldehydsäure. Eggerer Hermann, Lynen Feodor), Liebigs Ann. Chem., 1957, 608, № 1—3, 71—81 (нем.)

*d,l*-β-Окси-β-метилглутаровая альдегидокислота (**I**) получена по схеме: $CH_3COCH_2CH(OCH_3)_2$ (**II**) + Zn + $BrCH_2COOC_2H_5$ (**III**) → $C_2H_5OOCCH_2C(OH)(CH_3)CH_2CH(OHC_3)_2$ (**IV**) → $Ba[OOCCH_2C(OH)(CH_3)CH_2CH(OCH_3)_2]_2$ (**V**) → **I**. Окисление **I** приводит к β-окси-β-метилглутаровой к-те (**VI**), а восстановление **I** — к *d,l*-мевалоновой (β,δ-диокси-β-метилвалериановой) к-те (**VII**). К 0,25 *г-атома* Zn-пыли прибавляют немного смеси 0,2 моля **II** и 0,22 моля **III** в 70 *мл* абс. эфира и нагревают для начала р-ции, после бурной р-ции приливают остаток смеси, кипятят 2 часа, выливают на лед, обрабатывают смесью $NH_4Cl$ (р-р 2 объема) и конц. $NH_3$ (1 объем), доводя pH до 8, извлекают эфиром *d, l*-**IV**, выход 30—33%, т. кип. 60—63/0,001, $n^{20}D$ 1,4382 (содержит 5—8% примесей, в том числе *транс*-диен). 54,5 ммоля **IV** и р-р 35 ммоля $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ нагревают 2 часа при 40°, добавляют активированный уголь, через 5 мин. пропускают $CO_2$, фильтрат упаривают в вакууме досуха, остаток высушивают над $P_2O_5$, получают **V**, выход 71%, т. пл. 229—230° (разл. из сп.). При взаимодействии 2 ммолей **V** в 5 *мл* воды с 800 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина в 400 *мл* 2 н. HCl образуется 2,4-динитрофенилгидразон β-метилглутаконовой альдегидокислоты (**VIII**), выход 90%, т. пл. 160—170° (разл.), вместо ожидаемого гидразона **I**. При попытке перекристаллизовать **VIII** из спирта образуется 2,4-динитрофенилгидразон β,β-диметилакролеина (**IX**), т. пл. 180—181° (из сп.). При нагревании **VIII** в тетрахлорэтане при 160° выход **IX** достигает 97%. Для получения **I** (в р-ре) встряхивают **V** с кислым ионообменником дауекс-50 (**X**); во избежание распада лабильной **I** необходимо контролировать процесс (приведены методы контроля). Изучена кинетика этого процесса. Для получения Ва-соли **I** встряхивают 1 ммоль **V** в 2 *мл* воды с 1,8 *г* **X** (200—400 меш.) (20 мин., в атмосфере $N_2$), фильтрат нейтрализуют $Ba(OH)_2$, упаривают досуха при 0°, остаток (140 *мг*) растворяют в 0,25 *мл* воды, центрифугируют, осаждают Ва-соль, добавляя 10 *мл* спирта. 4 ммоля 90%-ного **IV** в 5 *мл* воды, 5 *мл* пергидроля, 5 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 10 ммолей конц. $H_2SO_4$ нагревают 3 часа (100°), нейтрализуют 10 ммолями $BaCO_3$, недолго кипятят, фильтрат центрифугируют, упаривают в вакууме, извлекают ацетоном (в аппарате Сокслета) **VI**, выход 69—70%, т. пл. 107—108° (из ацетона-$C_6H_6$). Из **V** получают **VI** с выходом 49,4%. 2 ммоля **V** в 3 *мл* воды смешивают с 5 *мл* 2,4 н. HCl, через 5 мин. нейтрализуют 6 *мл* 2 н. NaOH, прибавляют при охлаждении к 2 ммолям $KBH_4$, выдерживают 1 час при 20°, охлаждают, подкисляют 2 *мл* 5 н. HCl и (после насыщения NaCl) перемешивают 7 час. с эфиром, не содержащим пере-

кисей. Эфирный р-р (50 *мл*) смешивают с 2 *мл* $CH_3OH$, высушивают, упаривают, обрабатывают $CH_3OH$ (5×5 *мл*), каждый раз упаривая в вакууме. Полученный лактон VII растворяют в 3 *мл* воды, нейтрализуют 0,4 н. $Ba(OH)_2$, нагревают до 40°, пропускают $CO_2$, добавляют 1,86 ммоля 10%-ного водн. р-ра сульфата N,N'-дибензилэтилендиаммония (при 40°), центрифугируют, $BaSO_4$ промывают водой, промывную воду обединяют с фильтратом, добавляют каплю октанола, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 5 *мл* $CH_3OH$, выпаривают досуха, остаток растворяют в 2 *мл* кипящего $CH_3OH$, добавляют 18 *мл* эфира, получают дибензилэтилендиаммониевую соль **VII**, выход 77,5—80%, т. пл. 123—124°. При взаимодействии лактона **VII**, полученного из 1,04 *г* **V**, с 5 ммолями бензгидриламина образуется бенагидриламид **VII**, выход 50%, т. пл. 96—97° (из этилацетата-петр. эф.). А. Файнзильберг

32363. **Изучение синтетических пиретроидов. Часть XI. Еще одно доказательство *транс*-конфигурации α,δ-диметилсорбиновой кислоты. Иноуэ, Сугита,** Оно (Studies on synthetic pyrethroid. Part XI. Another eveidence for the *trans*-configuration of αδ-dimethylsorbic acid. Inouye Yuzo, Sugita Toshio, Ohno Minoru), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, **21**, № 4, 222—224 (англ.)

Метиловый эфир α,δ-диметилсорбиновой к-ты (I, II к-та) превращен без обращения конфигурации в *транс*-мезаконовую к-ту (III), что подтверждает *транс*-конфигурацию II, ранее установленную физ.-хим. путем (см. РЖХим, 1957, 47790). Этерификацией II (т. пл. 134—135°) действием $CH_2N_2$ (—15°) получен I, выход 85%, т. кип. 85—86°/7 *мм*, $n^{10}D$ 1,5242. 0,027 моля I в 5 *мл* $CHCl_3$ и 147 *мл* 3,5%-ной $C_6H_5COO_2H$ в абс. $CHCl_3$ выдерживают 5 дней при 0°, после обработки $Na_2SO_3$ получают метиловый эфир γ,δ-эпокси-α,δ-диметил-Δα-гексеновой к-ты (IV), выход 84%, т. кип. 91—92°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4672. 1,5 *г* IV обработкой 0,5 *мл* 5%-ной $H_2SO_4$ (20°, несколько часов) превращают в метиловый эфир γ,δ-диокси-α,δ-диметил-Δα-гексеновой к-ты (V), выход ~100%, т. пл. 50—51° (из $CH_3OH$ + бзл.). К 0,0079 моля V в 100 *мл* сухого $C_6H_6$ прибавляют тремя порциями 0,0087 моля $(CH_3COO)_4Pb$, смесь нагревают (50°, 2 часа и 60°, 2 часа), выход $OHCCH{=}C(CH_3)COOCH_3$ (VI) 75%, т. кип. 76—78°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 204—204,5° (разл.; из $CH_3OH$). VI при действии 13,3%-ной $CH_3COO_2H$ (охлаждение, 36 час.) дает $HOOCCH{=}C(CH_3)COOCH_3$ (**VII**), т. пл. 82—83° (из петр. эф.); амид, т. пл. 115,5—116,5° (из эф.-петр. эф.). **VII** гидролизуют охлажд. 5%-ной спирт. КОН, получают **III**, т. пл. 202—203° (из воды); *бис-п*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 204—205° (из $CHCl_3$). II в разб. $CH_3COOH$ действием 30%-ной $H_2O_2$ (10 час., 100°) превращают в **III.** Часть X см. РЖХим, 1957, 68686. Е. Цветков

32364. **Изучение левулиновой кислоты и ее производных. 8. Каталитическое гидрирование δ,δ'-дилевулиновой кислоты и ее эфиров. Хаяси** (Hayashi Izumi), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 3, 282—286 (японск.)

При гидрировании диметилового эфира δ,δ'-дилевулиновой к-ты над CuCrO (260°, 77 *ат*, без р-рителя или 250°, 105 *ат* в $CH_3OH$) получают дилактон 3,6-диоксиоктандикарбоновой-1,8 к-ты (I) и, по-видимому, тетрагидрофуран-2,5-дипропанол (II), δ-тетрагидрофурфурил-γ-валеролактон (III) и *сим*-бистетрагидрофурилэтан (IV); в тех же условиях в диоксане получены II, III и IV. При 250°, 67 *ат* над CuCrO в спирт. р-ре дилактон I не гидрируется, а в диоксане (200° и 105 *ат*) образуются декантетраол-1,4,7,10, выход 35%, т. кип. 200—210°/0,35 *мм*; тетраацетат, т. кип. 130—135°/0,5 *мм*, т. пл. 72—75°; и II, выход 20%, т. кип. 140—142°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4767, $d_4^{20}$ 1,0488; бисфенилуретан, т. пл. 107—108° (из $CCl_4$). В тех же условиях, но при 250°, 114 *ат* из I получают II, выход 45%. Для сравнения II получают из 21,2 *г* фуран-2,5-дипропионовой к-ты, который восстанавливают 10 *г* $LiAlH_4$ в 1 *л* эфира (30°,5 час.), обрабатывают 20%-ным NaOH, разгонкой выделяют фуран-2,5-дипропанол (V), выход 70%, т. кип. 136—137°/0,2 *мм*, т. пл. 25—29°; бисфенилуретан, т. пл. 117—118°; при восстановлении V в эфире над Ni при 70—140°, 70 *ат* получают II, выход 74%. II получен также восстановлением диэтилового эфира фуран-2,5-дипропионовой к-ты в диоксане над CuCrO при 240—250°, 110 *ат*, выход 66%. Гидрирование дилактона I в спирте в присутствии скелетного Ni W-5 при 230° и 110 *ат* приводит к III, выход 20%, т. кип. 115—120°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4722, $d_4^{20}$ 1,095; и IV, выход 15%, т. кип. 83—85°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4595, $d_4^{20}$ 0,998. 10% I регенерируется в тех же условиях, но в диоксане получены III, выход 15%, и IV, выход 24%. III получен также при гидрировании δ-фурфурилиденлевулиновой к-ты в спирте над Ni при 30—180°, выход 72%. IV приготовлен с выходом 78% гидрированием *сим*-дифурилэтана над Ni при 30—140°. Сообщение 7 см. РЖХим, 1958, 7848.

Л. Яновская

32365. **Гидрирование в присутствии коллоидального палладия. Сообщение VI. Синтез и гидрирование этиловых эфиров диметилацетиленилкарбинола и метилэтилацетиленилкарбинола. Бальян Х. В., Соловьева А. С. Сообщение VII. О гидрировании некоторых ениновых спиртов в присутствии палладия. Бальян Х. В.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 42, 5—9; 10—15

*VI.* При нагревании (10 час., 100°) диметилацетиленилкарбинола (I) и метилэтилацетиленилкарбинола (II) со спиртом в присутствии конц. $H_2SO_4$ получены соответственно их этиловые эфиры (III) и (IV): **III**, т. кип. 93—94°, $n^{20}D$ 1,4042, $d_4^{20}$ 0,8125, и IV, т. кип. 102—105°, $n^{20}D$ 1,4170, $d_4^{20}$ 0,8330. Исследовано гидрирование III и IV в присутствии коллоидального Pd в $CH_3OH$. Показано, что оба эфира гидрируются с почти одинаковой постоянной скоростью до эфиров предельных спиртов. Гидрирование идет строго избирательно: первые 2 атома водорода присоединяются исключительно по тройной связи. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 30487.

*VII.* Описан метод колич. определения ениновых спиртов на примере диметил- (V) и метилэтилвинилацетиленилкарбинола (VI) путем нагревания с металлич. Na в $C_5H_{11}OH$ и поглощения выделяющегося винилацетилена щел. р-ром $K_2HgJ_4$. Пользуясь этим методом, установлено, что при гидрировании **V** и **VI** в присутствии коллоидального Pd[V (или VI) : $H_2$ = = 1 : 1 моль] ~30% **V** (или **VI**) остается непрореагировавшим (см. также Назаров И. Н., Фишер Л. Б., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1938, 683). Небольшие добавки (0,01—0,02% от веса **V** или **VI**) *n*-роданхлорбензола и *n*-родананилина замедляют в 2—3 раза скорость гидрирования и несколько усиливают избирательность гидрирования ениновых спиртов по тройной связи. В. Руденко

32366. **Взаимодействие β-хлорвинилкетонов с β-дикарбонильными соединениями. IV. Синтез винилогов эфиров β-кетонокислот. Кочетков Н. К., Кудряшов Л. И., Алеева Р. А.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 8, 2166—2171

При взаимодействии диэтиловых эфиров алкил-(3-кетоалкенил)-малоновой к-ты $RCOCH{=}CHCR'(COOC_2H_5)_2$, где $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$ (I), $R = CH_3$, $R' =$ *н*-$C_3H_7$ (II), $R = C_2H_5$, $R' =$ *н*-$C_3H_7$ (III), $R = C_7H_{15}$, $R' =$ *н*-$C_3H_7$ (IV), с KOH в избытке $CH_3OH$ получают метиловые эфиры α-(3-кетоалкенил)-жирных к-т $RCOCH{=}CHCHR'COOCH_3$, где $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$ (V), $R = CH_3$, $R' =$ *н*-$C_3H_7$ (VI), $R = C_2H_5$, $R' =$ *н*-$C_3H_7$ (VII),

$R = C_7H_{15}$, $R' = н\text{-}C_3H_7$ (VIII). Смесь конц. водн. р-ра 0,47 моля KOH, 500 *мл* $CH_3OH$ и 0,12 моля I кипятят 30 мин., после удаления $K_2CO_3$ и отгонки 400 *мл* $CH_3OH$ добавляют 200 *мл* воды и 70 *мл* 10%-ной HCl, эфиром извлекают V, выход 63%, т. кип. 122—123°/9 *мм*, 88—89°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4624, $d_4^{20}$ 1,0210. Аналогично из 9,7 *г* II и 8,1 *г* KOH в 150 *мл* $CH_3OH$, из 12 *г* III и 9,52 *г* KOH в 180 *мл* $CH_3OH$, из 5 *г* IV и 3,14 *г* KOH в 55 *мл* $CH_3OH$ получают соответственно: 60% **VI**, т. кип. 105—106°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4605, $d_4^{20}$ 1,0033; 91,5% **VII**, т. кип. 111—112°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4863, $d_4^{20}$ 0,9924; 64% **VIII**, т. кип. 134—136°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4638, $d_4^{20}$ 0,9518. При гидрировании 9,7 *г* V при 18° в 50 *мл* спирта над 0,1 *г* 5%-ного $Pd/BaSO_4$ получают 92% метилового эфира α-этил-γ-ацетилмасляной к-ты (IX), т. кип. 91—92°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4360, $d_4^{20}$ 0,9833; семикарбазон (СК), т. пл. 110,5—111° (из 30%-ного сп.). 14 *г* IX кипятят 2,5 часа с р-ром 12,8 *г* NaOH в 50 *мл* воды, подкисляют 35 *мл* 10%-ной HCl (к-ты), получают 78% α-этил-γ-ацетилмасляной к-ты (X), т. кип. 147°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4483; СК, т. пл. 131—131,5° (из 30%-ного сп.). К р-ру 18,8 *г* NaOH в 160 *мл* воды при 0—3° прибавляют 22,5 *г* $Br_2$ и при 5° 7,5 *г* X, перемешивают 2 часа при 18—20° и после подкисления конц. $H_2SO_4$ эфиром извлекают α-этилглутаровую к-ту (XI), т. кип. 174—175°/3 *мм*, т. пл. 49—51°; бисбензилтиурониевая соль (из 0,3 *г* XI в 1 *мл* воды, 0,15 *г* NaOH и 0,62 *г* бензилтиуронийхлорида), т. пл. 134—135°. К р-ру 0,2 *г-атома* Na в 100 *мл* спирта добавляют 0,047 моля I и оставляют на 12 час. при 18°, разлагают 200 *мл* воды, отгоняют 90 *мл* спирта, фильтрат нейтрализуют $CH_3COOH$, эфиром извлекают этиловый эфир α-(3-кетобутенил)-масляной к-ты, выход 58%, т. кип. 93—94°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4630, $d_4^{20}$ 1,0000. Сообщ. III см. РЖХим, 1957, 60576.

А. Занина

**32367. Исследование макроциклических кольцевых систем. III. Простой метод получения макроциклического диамида. Штеттер, Маркс** (Zur Kenntnis der makrocyclischen Ringsysteme. III. Eine einfache Methode zur Herstellung makrocyclischer Diamide. Stetter Hermann, Marx Joachim), Liebigs Ann. Chem., 1957, 607, № 1-3, 59—66 (нем.)

Разработан простой метод получения макроциклич. диамидов общей ф-лы $\underbrace{CO(CH_2)_nCONH(CH_2)_mNH}$ (I) с произвольным размером кольца путем конденсации α,ω-диаминов (II) с дихлорангидридами дикарбоновых к-т (III). Метод основан на известном принципе разбавления и применения конструкции капельных воронок, обеспечивающих постоянную скорость прибавления реагентов в продолжение длительного времени (приведен рис. и описание прибора). Необходимыми условиями успешной работы являются высокая чистота реагентов и полное отсутствие $CO_2$ и влажности в приборе. Синтезированы 17 **I**, содержащих 10—21-членное кольцо с выходами, часто превышающими 70%. При восстановлении I получены соответствующие диамины $\underbrace{CH_2(CH_2)\ CH_2NH(CH_2)_m\ NH}$ (IV). К 750 *мл* абс. $C_6H_6$ из 2 воронок прибавляют ($N_2$, 19—23°, 9 час.) 500 *мл* 0,055 *M* III и 500 *мл* 0,088 *M* II. Осадок и остаток из маточного р-ра сушат и из него экстрагируют $C_6H_6$ или очень чистым тетрагидрофураном в аппарате типа Сокслета I [перечисляются исходные II и дихлорангидрид к-ты, *n*, *m*, выход в %, т. пл. в °C (из сп. или возгонкой в вакууме)]: гексаметилендиамин (IIa), янтарной (IIIa), 2, 6, 54, 289; **IIa**, глутаровой (IIIб), 3, 6, 68,4, 256; **IIa**, адипиновой (IIIв), 4, 6, 76,5, 245; **IIa**, пимелиновой (IIIг), 5, 6, 77,6, 275; **IIa**, пробковой (IIIд), 6, 6, 74,5, 232; **IIa**, азелаиновой (IIIе), 7, 6, 73,5, 241,5; **IIa**, себациновой (IIIж), 8, 6, 73, 227; **IIa**, ундекандикарбоновой, 11, 6, 74,5, 222; тетраметилендиамин (IIб), 2, 4, 33,7, 154; **IIб, IIIб**, 3, 4, 35, 265; **IIб, IIIв**, 4, 4, 49, 295; **IIб, IIIг**, 5, 4, 67, 315; **IIб, IIIд**, 6, 4, 73, 290; **IIб, IIIе**, 7, 4, 73,2, 263; **IIб, IIIж**, 8, 4, 74,5, 287; этилендиамин (IIв), **IIIв**, 4, 2, 24,3, 252; **IIв, IIIж**, 8, 2, 78, 234. **IIв** очищают кипячением 2 часа с Na; **IIa** и **IIб** кипячением 12 час. над BaO (25 *г* на 100 *г* диамина) и перегонкой на колонке. **III** получены из к-т и $SOCl_2$ и очищены многократной перегонкой при 0,03 *мм*. Для **IIIa** и **IIIб**, применяют $PCl_5$ и фракционирование на колонке. 0,01 моля **I** и 3,8 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* абс. эфира нагревают в автоклаве (200°, 5 час.), прибавляют при охлаждении 10 *мл* воды, фильтрат экстрагируют эфиром, в который пропускают HCl и получают дихлоргидрат **IV**, из последнего 12%-ным KOH выделяют **IV** и перегоняют в микроаппарате при 0,02 *мм*. **IV** получают также восстановлением **I** аланатом Li в кипящем тетрагидрофуране (в аппарате Сокслета, 45 час.). Растворяют 0,01 моля дихлоргидрата **IV** в 10 *мл* 12%-ного KOH, прибавляют 4,5 *г* *n*-толуолсульфохлорида, нагревают при 50° и отделяют N,N′-ди-*n*-толуолсульфонил-IV (**IVa**). Получены следующие **IV** [перечисляются *n*,*m*, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. в °C дихлоргидрата (разл.), выход в % и т. пл. в °C **IVa**]: 2, 6, 81, 47, 222—224, 83,3, 227; 3, 6, 73,8, 14, 234—237, 85,5, 170; 4, 6, 85,5, 72, 318, 87, 175; 5, 6, 70,8, 39, 318, 87,5, 186; 6, 6, 81,2, 24, >360, 84,5, 153,5; 7, 6, 77,5, 42, 316, 88,5, 152; 8, 6, 79,5, 38, >365, 86, 123; 11, 6, 85, 45, 326, 85,3, 106; 2, 4, 73,2, масло, 208, 79, 282; 3, 4, 79, масло, 198—200, 82, 270,5; 4, 4, 84,5, 47, 222—224, 92, 226,5; 5, 4, 71, 16, 224, 91,5, 231; 6, 4, 85,5, 17, 235 (без разл.), 88,6, 199; 7, 4, 82, 15, 264, 81,7, 195; 8, 4, 81,7, 18—19, 262 (без разл.), 85,5, 132,5; 4, 2, 73, масло, 161—162 (без разл.), 86, 281; 8, 2, 85,3, 45, 210 (без разл.), 86, 129. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 22419. Б. Дубинин

**32368. Синтез органических веществ в жидком аммиаке в присутствии едких щелочей. 1. Новый синтез с использованием диамида малоновой кислоты в жидком аммиаке. Алкилирование диамида малоновой кислоты в присутствии гидроокисей щелочных металлов. Асами, Симо. 2. Новый синтез в жидком аммиаке с использованием цианацетамида. Алкилирование цианацетамида в присутствии едких щелочей. Асами, Симо. 3. Аликилирование этилцианацетамида в жидком аммиаке в присутствии едких щелочей. Асами** (Asami Ryuzo, Shimo Kotaro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 8, 1034—1036, 1036—1038; № 9, 1138—1140 (японск.)

*1.* Взаимодействием диамида (I) или диэтилового эфира (II) малоновой к-ты в жидком $NH_3$ с эквимолярным кол-вом LiOH, NaOH, KOH, $NaNH_2$ или $KNH_2$ (перемешивание при ~ 20°, 2 часа) получают $[HC(CONH_2)_2]Na$, последующим действием небольшого избытка RX (X — галоид) (~ 20°, 20 час.) образуются с высоким выходом соответствующие $RHC(CONH_2)_2$ (III). В случае II проходит амидирование. Даны исходное в-во, щелочь, RX, **III**, выход в %, т. пл. в °C: **I**, LiOH, NaOH или KOH, $C_6H_5CH_2Cl$ (**IV**), **III**, где $R = CH_2C_6H_5$ (**V**), 74, 68 или 71 соответственно, 194—196; **II**, NaOH, $NaNH_2$ или $KNH_2$, **IV**, **V**, 30, 75 или 79 (в случае NaOH одновременно образуется диэтиловый эфир бензилмалоновой к-ты, выход 39%, т. пл. 80—85°); **I**, LiOH, NaOH, KOH или $KNH_2$, $C_2H_5Br$, **III** ($R = C_2H_5$), 75, 86, 71 или 75, 207—211; **I**, NaOH или $KNH_2$, $н\text{-}C_3H_7Br$, **III** ($R = C_3H_7\text{-}н$), 79 или 74, —; **I**, LiOH, NaOH, KOH, $KNH_2$, $н\text{-}C_4H_9Br$, **III** ($R = н\text{-}C_4H_9$), 77, 81, 70 или 95, 192—195. При использовании $Ca(OH)_2$ р-ция не проходит.

*2.* По методу, описанному в сообщении 1, цианацетамид (VI) алкилируется в жидком $NH_3$ в присутствии едких щелочей или амидов. Образуются $RCH(CN)CONH_2$ (**VII**) и $R_2C(CN)(CONH_2)$ (**VIII**). Даны щелочь,

RX, выход VII в %, т. пл. в °C, выход VIII в %, т. пл. в °C (р-ция проводится при соотношении VI : щелочь : : RX = 1 : 1 : 1, время металлирования 2 часа, время алкилирования 20 час., ~ 20°): LiOH, NaOH, KOH или $KNH_2$, IV, 18, 16, 15 или 12, 124—126, 74, 65, 59 или 66, 162—164; LiOH, NaOH, KOH или $KNH_2$, $C_2H_5Br$, 57, 65, 53, 42, —, VIII не образуется вовсе; NaOH или $KNH_2$, *н*-$C_3H_7Br$, 63 или 55, 112—114, 10 или 11, 150—151; LiOH, NaOH, KOH или $KNH_2$, *н*-$C_4H_9Br$, 61, 68, 60 или 44, 109—110, 15, 10, 8 или 13, 108—109. В аналогичных условиях алкилирования динитрил малоновой к-ты при использовании NaOH или $KNH_2$ образует с IV исключительно $(C_6H_5CH_2)_2C(CN)_2$, выход 79 и 84% соответственно, т. пл. 129—131°.

*3.* Изучено алкилирование этилцианацетамида (IX) в жидком $NH_3$ в присутствии едких щелочей. При соотношении IX : едкая щелочь : RX = 1 : 1 : 1, времени обработки щелочью 2—2,5 часа, времени р-ции с RX ~ 20 час. и ~ 20° образуются с высокими выходами $C_2H_5(R)C(CN)CONH_2$ (X). Даны щелочь, RX, выход X в %, т. пл. в °C: NaOH, KOH, $KNH_2$ или металлич. Na, $C_6H_5CH_2Cl$, 75, 78, 84 или 46, 113—115 (из сп.), NaOH, $C_2H_5Br$, 79, 115—117; NaOH, *н*-$C_3H_7Br$, 85, 108—110; NaOH, *изо*-$C_3H_7Br$, 88, 105—107; NaOH, *н*-$C_4H_9Br$, 79, 104—105; NaOH, *изо*-$C_5H_{11}Br$, 79, 94—96. При бензилировании этилового эфира этилциануксусной к-ты в присутствии NaOH образуется X, где R = $C_6H_5CH_2$ (XI), выход 75%. Строение XI подтверждено гидролизом конц. $H_2SO_4$ (нагревание на водяной бане) с образованием диамида этилбензилмалоновой к-ты, т. пл. 191—194°, и щел. гидролизом до этилбензилмалоновой к-ты, т. пл. 129—130°. Л. Яновская

32369. **Органический синтез в неводных средах. IV. Синтезы в жидком аммиаке с малоновой кислотой. V. Синтезы в жидком аммиаке с циануксусной кислотой.** **Симо, Асами** (Shimo Kotaro, Asami Ryuzo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 6, 798—803, 803—807 (японск.)

*IV.* Проведено алкилирование диэтилового эфира малоновой к-ты (I) и диамида малоновой к-ты (II) в жидком $NH_3$ при использовании в качестве металлирующих агентов металлич. Na, $NaNH_2$, $C_2H_5ONa$, K и $KNH_2$ и получены с высокими выходами C-алкилпроизводные. Выходы зависят от природы галоида и алкила в RX. При одинаковых R: RJ > RBr > RCl. При одинаковых X: $C_4H_9 = C_3H_7 > C_2H_5 >> CH_3$; *н*-$C_3H_7$ > > *изо*-$C_3H_7$; *н*-$C_4H_9$ > *изо*-$C_4H_9$ >> *трет*-$C_4H_9$. Р-ция проходит при низкой т-ре и является ионной. Описан приборчик для проведения р-ции. 50 *г* I и 50 *мл* жидкого $NH_3$ выдерживают при 15° 80 час., получают II, выход 97,4%, т. пл. 115—119°. Смешивают р-ры 0,1 моля I в 80 *мл* жидкого $NH_3$ и 0,1 *г-атома* Na в 40 *мл* $NH_3$, через 1 час вводят 0,11 моля $C_6H_5CH_2Cl$, через 20 час. при 20° получают диамид бензилмалоновой к-ты (III), выход 61%, т. пл. 215—220° (из сп.), и диамид дибензилмалоновой к-ты (IV), выход 2,8%, т. пл. 194—196° (из сп.). В тех же условиях из 16 *г* I с Na в 50—120 *мл* жидкого $NH_3$ получают 3,8—11,7 *г* III, 0,3—0,4 *г* IV и 7—0 *г* амида этилового эфира бензилмалоновой к-ты (V), с $NaNH_2$, $NaOC_2H_5$ в 100 *мл* жидкого $NH_3$ и $KNH_2$ в 70 *мл* $NH_3$ получают 12,4, 10,6 и 4,7 *г* III, 0,2—0,4 *г* IV и 0—8,2 *г* V. Из 10 *г* I с K в 85 *мл* $NH_3$ и с $KNH_2$ в 90 *мл* $NH_3$ получают 7,8 и 7,6 *г* III. Из II получают (даны металлирующий агент, кол-во II в *г*, кол-во $NH_3$ в *мл*, выход III в %, выход IV в %): Na, 10, 140, 65,3; $NaNH_2$, 10, 90, 75, 4; $C_2H_3ONa$, 10, 70, 75, 4; $KNH_2$ (использован $C_6H_5CH_2J$), 5, 60, 77, 0; $KNH_2$, 5, 70, 79, 3. Из 5 *г* II в 60—70 *мл* $NH_3$, при использовании $KNH_2$, за 20—24 часа при алкилировании получают $RCH(CONH_2)_2$ (даны RX, выход конечного продукта в %, т. пл. в °C): $CH_3J$, 25, 215—217 (из воды); $C_2H_5Br$, 75, 209—211 (из воды); *н*-$C_3H_7Cl$, *н*-$C_3H_7Br$ или *н*-$C_3H_7J$, 71, 74 или 95, 181—183 (из сп.); *изо*-$C_3H_7Cl$, *изо*-$C_3H_7Br$ или *изо*-$C_3H_7J$, 44, 61 или 85, 247—250 (из сп.); *н*-$C_4H_9Br$ или *н*-$C_4H_9J$, 95 или 87, 192—195 (из сп.); *изо*-$C_4H_9Br$ или *изо*-$C_4H_9J$, 67 или 65, 190—194 (из сп.); *трет*-$C_4H_9Cl$, 0. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 71793.

*V.* Изучена р-ция бензилирования посредством $C_6H_5CH_2Cl$ этилового эфира циануксусной к-ты (VI), амида циануксусной к-ты (VII) и динитрила малоновой к-ты (VIII) в жидком $NH_3$ аналогично, описанному в сообщении IV. При использовании соотношения VI—VIII: металлирующий агент, 1 : 1, образуются предпочтительно дибензильные производные. Из VI получены амид монобензилциануксусной к-ты (IX) с небольшим выходом, т. пл. 128—130°, амид дибензилциануксусной к-ты (X), т. пл. 160—163°, и этиловый эфир бензилциануксусной к-ты (XI), т. кип. 158—159°/1 *мм*. Даны металлирующий агент, выход X в %, выход XI в %, время р-ции 20 час.: Na, 38,22; $NaNH_2$, 40, 34; $KNH_2$, 49, 24; $KNH_2$ (1,5 часа), 58, 17. Из VII получают в основном X и иногда немного IX (даны металлирующий агент, выход X в %, выход IX в *г*): Na, 48,0 (за 20 час.); Na, 54, 0,2 (здесь и далее р-ция ведется 1 час), 39,0; $C_2H_5ONa$, 65, 0,5; $KNH_2$, 70, 0,6. При ведении р-ции в $C_6H_6$ (80,°8—30 час.) получен X с выходом 19—21%. При увеличении соотношения VII: металлирующий агент до 3 : 1 образуется IX, выход 38% (Na, 20 час.) или 43% ($KNH_2$, 20 час.), в последнем случае одновременно образуется немного X. Из VIII получен динитрил дибензилмалоновой к-ты, т. пл. 130—131°, выход при ведении р-ции 20 час. 76% (с Na), 84% (с $KNH_2$), 95% (с $KNH_2$, при использовании $C_6H_5CH_2J$). Алкилирование VII в жидком $NH_3$ приводит к C-моноалкил и C-диалкилпроизводным VII, разницы в выходах при применении бром или йодалкилов не было. При алкилировании 0,054 моля VII в 60—70 *мл* жидкого $NH_3$ с $KNH_2$ при обычной т-ре в течение 20 час. получены $RCH(CN)CONH_2$ (XII) и $R_2C(CN)CONH_2$ (XIII) (даны галоидалкил, выход XII в %, т. пл. в °C, выход XIII в %, т. пл. в °C): $C_2H_5Br$, 42, 105—108; *н*-$C_3H_7Br$ или *н*-$C_3H_7J$, 55 или 54, 116—118, 11 или 13, 149—151; *изо*-$C_3H_7J$, 79, 124—125, 0; *н*-$C_4H_9Br$ или *н*-$C_4H_9J$, 44 или 53, 124—125, 13 или 16, 116—119; *изо*-$C_4H_9J$, 23, 90—92, 14, 129—130. Л. Яновская

32370. **Геометрическая изомерия хлорбутенонитрилов и соответствующих им амидов. II.** **Стратен, Брёйлантс** (L'isomerie géometrique des chlorobutenenitriles et de leurs amides II. Straeten P. van der, Bruylants A.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 5—6, 345—366 (франц.)

Конденсацией $CH_2ClCH{=}CHCl$ (I) с NaCN получена смесь *цис*-(II) и *транс*-хлорвинилацетонитрилов ($ClCH{=}CHCH_2CN$), которая при омылении дает легко разделимые *цис*-(III) и *транс*-хлорвинилацетамиды (IV) ($ClCH{=}CHCH_2CONH_2$). Аллильная перегруппировка II приводит к образованию *цис*-(V) и *транс*-γ-хлоркротононитрилов (VI), омыление которых дает III и *транс*-γ-хлоркротонамид (VII). Конфигурация II, V и VI установлена на основании анализа молекулярных рефракций и ИК-спектров; III, IV и VII — на основании кривых т-р плавления бинарных смесей и ИК-спектров. Дегидратацией с $POCl_3$ 1,3-дихлорпропанола-2 (получен из глицерина, выход 66—70%, т. кип. 70—73°/14 *мм*) синтезирован I, выход 50—55%, т. кип. 104—112°. В смесь 500 *мл* насыщ. р-ра NaCl, 20 *г* CuCl, небольшого кол-ва Cu и 20 *мл* конц. HCl (85°) добавляют р-р 53 *г* NaCN до pH 3,5, добавляют 330 *г* I и за 5—6 час. еще р-р NaCN, поддерживая pH 3—4, выход II 78—85%, т. кип. 60—66°/10 *мм*, $n^{15}D$ 1,4624, $n^{20}D$ 1,4602, $n^{30}D$ 1,4558, $n^{15}\alpha$ 1,4592, $n^{20}\alpha$ 1,4570, $n^{30}\alpha$ 1,4526, $d_4^{15}$ 1,13310, $d_4^{20}$ 1,12772, $d_4^{30}$ 1,11702. Приготовленную при т-ре —5° эквимолярную смесь II и конц. $H_2SO_4$ остав-

ляют на 8 дней, эфиром извлекают смесь амидов, из которой раскристаллизацией из $C_6H_6$ и сублимацией выделяют III, т. пл. 72—73° и IV, т. пл. 117—117,4°, эвтектич. смесь содержит 75% III и плавится при 60°. 450 *г* II перемешивают (1 час, 80°) с р-ром 0,5 *г* Na в 100 *г* фенола, последний вымывают щелочью, выделяют V, выход 25%, т. кип. 55,1—55,3°/10 *мм*, и **VI**, выход 65%, т. кип. 71—71,2°, для **V** $n^{15}D$ 1,4742, $n^{20}D$ 1,4718, $n^{30}D$ 1,4668, $n^{15}\alpha$ 1,4705, $n^{20}\alpha$ 1,4681, $n^{30}\alpha$ 1,4632, $d_4^{15}$ 1,12258, $d_4^{20}$ 1,11714, $d_4^{30}$ 1,10626; для **VI** $n^{15}D$ 1,4826, $n^{20}D$ 1,4803, $n^{30}D$ 1,4758, $n^{15}\alpha$ 1,4787, $n^{20}\alpha$ 1,4764, $n^{30}\alpha$ 1,4718, $d_4^{15}$ 1,13055, $d_4^{20}$ 1,12520, $d_4^{30}$ 1,11454. Гидролизом VI получают VII, т. пл. 135—135,5° (из бзл.). Ч. I см. Bull. soc. chim. belges, 1950, 59, 436. И. Котляревский

**32371. Тиосемикарбазоны кетокислот. I. α,β-тиосемикарбазоны ацетоуксусного эфира и их преобразования. Белжецкий, Урбанский** (O tiosemikarbazonach ketokwasów. I. α,β-tiosemikarbazony etsru acetylooctowego i ich przemiany. Bełzecki Czesław, Urbański Tadeusz), Roczn. chem., 1956, 30, № 3, 781—787 (польск.)

Изучалась р-ция $CH_3COC(=NOH)COOC_2H_5$ (I) с $NH_2NHCSNH_2$ (II). К 0,3 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ в 60 *мл* лед. $CH_3COOH$ добавляют за 3 часа при т-ре $< 10°$ и перемешивании 0,3 моля $NaNO_2$ в 30 *мл* воды, разбавляют 300 *мл* воды, извлекают эфиром, получают I, выход неочищ. 15 *г*, при перегонке в вакууме взрывается. Аналогично из $CH_3C(=NNHCSNH_2)CH_2COOC_2H_5$ (III) (получен с выходом 83%, т. пл. 94—95°) синтезируют тиосемикарбазон I (IV), выход 30%, т. пл. 161—162° (разл.; из сп. и воды), который получают также из I и II (по 0,1 моля) в 100 *мл* горячей воды с выходом 95%. III при р-ции с $NH_3$ циклизуется до $CH_3C{=}NN(CSNH_2)COCH_2$ (V), выход 68%. 0,1 моля **IV** растворяют при 40—50° в конц. $NH_4OH$, охлаждают до 0°, осадок растворяют в 200 *мл* воды при ~ 40°, подкисляют разб. HCl, получают $CH_3C{=}NN(CSNH_2)COC{=}NOH$ (VI), выход 59%, т. пл. 180—182° (разл.; из сп.); VI получают также с выходом 30% при нитрозировании V (см. синтез I). К р-ру 0,2 моля II в 40 *мл* 25%-ной $H_2SO_4$ + 250 *мл* воды добавляют 0,1 моля I, нагревают 1 час (т-ра бани 100°), охлаждают, фильтруют, осадок извлекают горячей водой, затем спиртом, получают $CH_3C{=}NN(CSNH_2)COC{=}NNHCSNH_2$ (VII), выход 28%, т. пл. 208° (разл.; из $CH_3CONHCH_3$-воды); аналогично при гидролизе и циклизации **IV** или гидролизе VI в присутствии эквимолярных кол-в II получают VII, выход 22 и 49%. J. Wolf

**32372. Исследование в области производных двухосновных карбоновых кислот. Сообщение XVIII. Диалкиламиноалкиловые эфиры 2,2-диметилглутаровой кислоты. Мнджоян А. Л., Мнджоян О. Л., Бабиян Н. А.**, Докл. АН АрмССР, 1957, 25, № 3, 125—131 (рез. арм.)

Для испытания курареподобной активности взаимодействием хлорангидрида β,β-диметилглутаровой к-ты (I) с аминоспиртами синтезированы диэфиры общей ф-лы $(ROCOCH_2)_2C(CH_3)_2$ (II). 8 *г* к-ты и 26 *г* $PCl_5$ смешивают при 0°, через 12 час. кипятят (6—8 час.), разгонкой выделяют I, выход 87%, т. кип. 103—106°/12 *мм*. Смесь 8,7 *г* I и 9 *г* диметиламиноэтанола в 50 *мл* безводн. $C_6H_6$ (0°) через 12 час. кипятят (8 час.), поташем выделяют II. Аналогично получены II (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$, т. пл. в °С оксалата, йодметилата и йодэтилата): $(CH_3)_2NC_2H_4$, 45,8, 142—144/2, 1,4545, 1,0140, 128—130, 168—171, 119—121; $(C_2H_5)_2NC_2H_4$, 51,8, 156—158/1, 1,4575, 0,9870, 96—98, —, 122—124; $(CH_3)_2N(CH_2)_3$, 40, 139—140/0,5, 1,4584, 0,9982, —, 181—182, —; $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3$, 31, 205—208/3, 1,4600, 0,9786, 119—121, —, —; $(CH_3)_2NCH_2CH(CH_3)$, 40, 156—157/2, 1,4496, 0,9747, 128—132, 190—192, —; $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)$, 51,5, 152—154/1, 1,4535, 0,9677, —, —, —; $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH(CH_3)$, 26,0, 163—164/1, 1,4530, 0,9836, 107—109, 110—113, —; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH(CH_3)$, 41,6, 174—176/1, 1,4608, 0,9715, 79—80, —, 92—93; $(CH_3)_2NCH_2C(CH_3)_2CH_2$, 57,1, 167—168/1, 1,4540, 0,9757, 104—107, 230—232, —; $(C_2H_5)_2NCH_2C(CH_3)_2CH_2$, 36, 182—184/1, 1,4590, 0,9630, —, —, —; $(CH_3)_2NCH_2CH(CH_3)CH(CH_3)$, 46,3, 175—176/1,5, 1,4597, 0,9758, 122—125, —, —; $(C_2H_5)_2NCH_2CH(CH_3)CH(CH_3)$, 62,7, 183—185/1, 1,4568, 0,9558, —, —, —; $[(CH_3)_2NCH_2]_2CH$, 65, 193—194/3, 1,4588, 0,9748, 184—185, 224—226, —; $[(C_2H_5)_2NCH_2]_2CH$, 42, 195—196/0,5, 1,4601, 0,9580, —, —, —. Сообщение XVII см. РЖХим, 1958, 14351.

И. Котляревский

**32373. Каталитическое аминирование органических соединений. VI. Аминирование сложных эфиров кислот алифатического ряда. Козлов Н. С., Панова Н. И.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3208—3210

30—40 *г* сложного эфира RCOOR′ (I) пропускают со скоростью 10—20 капель в 1 мин. в струе $NH_3$ под давл. 1—10 *ат* над нагретым до 250—400° катализатором $Al_2O_3$, катализат подкисляют HCl (1 : 3), с водяным паром отгоняют нитрилы RCN (II). Остаток подщелачивают и отгоняют с водяным паром смесь первичных, вторичных и третичных аминов (А), которые разделяют разгонкой. При давл. 1 *ат* выход II и А незначителен, образуется большое кол-во газообразных непредельных продуктов. Исследовано аминирование следующих **I при 370° (приведены R и R′, выход II и А в % на взятый I)**: $CH_3$, $C_4H_9$, 69,1, 77,1; $CH_3$, *изо*-$C_4H_9$, 63,1, 68,5; $CH_3$, *изо*-$C_5H_{11}$, 69,1, 72,2; $C_2H_5$, $C_3H_7$, 60,4, 67,3; $C_2H_5$, $C_4H_9$, 61,9, 74,4; $C_3H_7$, $C_3H_7$, 32,9, 43,5; $C_3H_7$, $C_4H_9$, 53,8, 67,5. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 47853. И. Цветкова

**32374. Антивирусные соединения. III. Производные β-аминомолочного альдегида. Райт, Линколн, Хейнзелман** (Antiviral compounds. III. Derivatives of β-aminolactaldehyde. Wright John B., Lincoln Edward H., Heinzelman R. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1690—1694 (англ.)

Производные β-аминомолочного альдегида обладают высокой антивирусной активностью по отношению к вирусам болезни Ньюкастля (НК) и инфлуэнции (ИФ) в эмбриональных яйцах. Антивирусные соединения получены р-цией аминов с диэтилацеталем глицидного альдегида (I) и расщеплением образующихся аминоацеталей с помощью HCl (к-ты). Аминоацетали не активны против НК и ИФ. Ниже приведены аминоацетали общей ф-лы $>NCH_2CH(OH)CH(OC_2H_5)_2$ (перечисляются заместитель в β-положении, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^tD$): $CH_3NH$ (**II**), 64, 110/13, т. пл. 56° (из петр. эф.), —; $(CH_3)_2N$ (**IIIa**), 73, 100—101/12, $n^{25}D$ 1,4292; $C_2H_5NH$ (**IVa**), 79, 117—119/13, т. пл. 54,5—55,5° (из петр. эф.), —; $(C_2H_5)_2N$ (**Va**), 92, 73—74/0,45, $n^{20}D$ 1,4336; (*изо*-$C_3H_7)_2N$ (**VIa**), 73, 129,5—130,5/12, $n^{25}D$ 1,4357; *н*-$C_4H_9NH$ (**VIIa**), 81, 138/12, $n^{20}D$ 1,4413; (*н*-$C_4H_9)_2N$ (**VIIIa**), 84, 158—158,5/14, $n^{24}D$ 1,4376; $(C_6H_{13})_2N$ (**IXa**), 89, 138,5—142,5/0,5, $n^{24}D$ 1,4428; 2-пиридилметиламино (**Xa**), 33, 149—151/2,1; пирролидино (**XIa**), 71, 88—90/0,5, $n^{26,5}D$ 1,4522; пиперидино (**XIIa**), 89, 143—145/13,5, $n^{25}D$ 1,4550; 1-бензимидазолил (**XIIIa**), 53, —, т. пл. 92,5—94° (из петр. эф.-ацетона, 500 : 1). Р-цией пиперазина, а также $CH_3NH_2$ с **I** с последующим расщеплением образующихся тетраацеталей (**XIVa и XVa**) получены дихлоргидрат 1,4-пиперазин-*бис*-(2-оксипропионового альдегида) и дихлоргидрат N-метил-3,3′-имино-*бис*-(2-оксипропионового альдегида) (**XIVб и XVб**). Ниже приведены антивирусные соединения ф-лы $>NCH_2CH(OH)CHO \cdot HCl$ (перечисля-

ются: заместитель в β-положении, выход в %, т. пл. в °С, активность против НК, против ИФ, причем В отвечает 50—100%, У 10—50% и М < 10% сохранившихся яиц): $(CH_3)_2N$, (IIIб), 69, 121,5—123,5 (из сп.-этилацетата) В, У; $C_2H_5NH$ (IVб), 78, 155,5 (испр.), В, —; $(C_2H_5)_2N$ (Vб), 57, 130—131 (из сп.-этилацетата), В, У; (*изо*-$C_3H_7$)$_2$N (VIб), 29, 200 (разл., из $CH_3OH$-эф.), В, В; *н*-$C_4H_9NH$ (VIIб), 87, 187 (разл.); У, —; (*н*-$C_4H_9$)$_2$N (VIIIб), 40, 179—181 (с разл., испр.) В, —; (*н*-$C_6H_{13}$)$_2$N (IXб), 20, 148—150 (разл.); 2-пиридилметиламино (Xб), 34, 151,5—153,5 (испр., из *изо*-$C_3H_7OH$-ацетона), М, М; пирролидино (XIб), 50, 138—139 (из сп.-эф.), У, У; пиперидино (XIIб), 64, 156—157 (из сп.-этилацетата), У, У; 1-бензимидазолил (XIIIб), 51, 154,5 (испр.), У, У; XIVб, 36, 131,5—132,5 (разл., испр.), В, У; XVб, —, 105 (разл.), В, —. Антивирусные соединения вводились в кол-ве 85% от максимально допустимой дозы. Vб и VIб наиболее активны. IIIб, Vб и XIIб существуют в виде мономеров, IVб, VIб, VIIб, VIIIб, IXб и XIVб, вероятно, в виде димеров. 12,2 моля I, 980 *г* $(C_2H_5)_2NH$ (10%-ный избыток) и 10 *мл* $CH_3OH$ кипятят 1,5 часа, выделяют перегонкой Va. Аналогично получают VIa, VIIIa (нагревают 2,5 часа при 120—130°), IXa (нагревают 2 часа, 100°), XIa и XIIa (в обоих случаях охлаждают льдом при смешении реагентов). К 0,5 моля $(CH_3)_2NH$ в 200 *мл* $CH_3OH$ добавляют при охлаждении 0,5 моля I, выдерживают 1 час в холодильнике, 3 часа при 20°, кипятят 1 час, получают IIIa. К 1,5 моля 25%-ного водн. $CH_3NH_2$ и 50 *мл* $CH_3OH$ прибавляют за 3 часа 0,52 моля I при т-ре ниже 55° охлаждение !), кипятят 1 час, перегонкой выделяют II; кроме II, образуется немного XVa. Если берут 0,404 моля $CH_3NH_2$ и 76 *г* I, получают 79% XVa, т. кип. 155°/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4460, и лишь 14,4% II. Аналогично II получены IVa (берут 33%-ный водн. $C_2H_5NH_2$) и VIIa (безводн. *н*-$C_4H_9NH_2$, 3 *мл* $CH_3OH$, кипятят 2 часа). 0,1 моля 2-бромпиридина и 0,2 моля II нагревают 12 час. при 100° и 24 часа при 125°, добавляют 200 *мл* воды, извлекают эфиром Xa. 0,3 моля бензимидазола и 0,3 моля I в 100 *мл* спирта нагревают 3,5 часа (100°), получают XIIIa. 0,5 моля IIIa в 150 *мл* 10%-ной HCl нагревают 2 часа (100°), концентрируют в вакууме, получают IIIб. Аналогично получают VIIб, XIб и XIIб. К 2 молям Va прибавляют 1214 *мл* 4 н. HCl, выдерживают 2 дня при 20°, упаривают в вакууме (60—70°/1 *мм*), остаток обрабатывают ацетоном и высаживают Vб этилацетатом и эфиром из спирта. 0,14 моля Va в 30 *мл* 6 н. HCl оставляют на 12 час. при 20°, упаривают в вакууме, следы воды удаляют в виде азеотропа с толуолом, получают димер (?) Vб, т. пл. 165° (разл., из $CH_3OH$-эф.). К 0,3 моля VIa прибавляют 75 *мл* 6 н. HCl, оставляют на 12 час., получают VIб. Так же из VIIIa получают VIIIб. К 7 *г* Xa добавляют 47,6 *мл* 1 н. HCl в 200 *мл* воды, выдерживают 3 дня при 20°, обесцвечивают с углем, упаривают в вакууме (т-ра ниже 40°), получают Xб. 0,066 моля XIIIa прибавляют к 7,13 *г* конц. HCl в 19,2 *мл* воды, нагревают 30 мин. (100°), выдерживают 2 недели в атмосфере $N_2$, получают XIIIб. 0,05 моля IXa в 500 *мл* 0,1 н. HCl выдерживают 1 неделю при 20°, нагревают 2 часа (100°), получают IXб. 0,256 моля IVa в 0,512 моля конц. HCl и 53 *мл* воды выдерживают 3 дня при 20°, получают IVб. Р-цией Va с $(CH_3CO)_2O$ получен ацетат Va, выход 80%, т. кип. 99—101°/2,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4281. 0,6 моля I, 0,2 моля гексагидрата пиперазина и 10 *мл* $CH_3OH$ нагревают 1 час (100°), оставляют на ночь, отгоняют до 90°/1 *мм*, остаток кристаллизуют, получают XIVa, выход 22,5%, т. пл. 87—88° (из петр. эф.; испр.). Из 16,9 *г* XIVa и 35 *мл* 3 н. HCl (1 час, 55°) получают XIVб. К 5,2 *г* XVa прибавляют 50 *мл* 1,1 н. HCl, оставляют на 3 дня, упаривают в вакууме, получают XVб. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 28698. А. Файнзильберг

**32375. Химия карбонилсульфида. Ферм** (The chemistry of carbonyl sulfide. Ferm Robert J.), Chem. Revs, 1957, 57, № 4, 621—640 (англ.)

Обзор. Библ. 169 назв.

**32376. О действии сернистого ангидрида на диазосоединения. I. Додекагидродиэтилстильбен. Хессе, Рейхольд** (Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazoverbindungen, I. Dodekahydrodiäthylstilben. Hesse Gerhard, Reichold Ernst), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2101—2105 (нем.)

Для получения новых фармакологич. активных в-в синтезирован додекагидро-α,β-диэтилстильбен (I). Гексагидропропиофенон (II) превращен в азин II (III), а III — в гидразон II (IV). При 20° IV через 2—3 дня заметно диспропорционирует в III и $NH_2NH_2$. Действием HgO IV окислен в этилциклогексилдиазометан, который без выделения превращен в 1,1-диоксо-2,5-диэтил-2,5-дициклогексил-1,3,4-тиадиазолин (V). Последний при отщеплении $SO_2$ легко давал III. При сильном нагревании из V получено немного I. Смесь 0,5 моля II, 0,3 моля $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 50 *мл* спирта кипятили 40 час., получен III, выход 72%, т. кип. 126—128°/0,05 *мм*. При нагревании 0,05 моля III и 0,075 моля $NH_2NH_2$ (40 час., 165°) образовался IV, выход 82%, т. кип. 65—68°/0,05 *мм*. К 150 *мл* петр. эфира при 0° в атмосфере $N_2$ прибавлено 0,08 моля IV и 3 *мл* 8%-ного р-ра KOH в абс. спирте и затем 0,16 моля HgO; через 20—45 мин. смесь центрифугировали, над поверхностью р-ра при охлаждении пропускали $SO_2$; остаток после упаривания растерли с 20—25 *мл* $CH_3OH$, через 2 дня при т-ре —15° выделяли V, выход 36%, в двух изомерных формах, т. пл. 111—112° и 89—90° (из $CH_3OH$). При нагревании до 180° и хроматографировании на $Al_2O_3$ V превратился в III. Разложением 0,5 *г* V при 240° с выделением $SO_2$ и $N_2$ получен I, выход 9,6%, т. возг. 75—80°/12 *мм*, т. пл. 76—77°. Озонирование I в $CHCl_3$ с последующей обработкой 2 н. HCl (1 час, 100°) дает 82% II, выделенного в виде 2,4-динитрофенилгидразона. А. Берлин

**32377. О действии сернистого ангидрида на диазосоединения. II. Этиленсульфон. Хессе, Рейхольд, Маджмудар** (Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diazoverbindungen, II. Äthylensulfon. Hesse Gerhard, Reichold Ernst, Majmudar Suresh), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2106—2113 (нем.)

Взаимодействием $CH_2N_2$ и $SO_2$ получен мономерный этиленсульфон (I) наряду с небольшим кол-вом $(CH_3O)_2SO$ (II), образовавшимся за счет влаги. Восстановление I действием $LiAlH_4$ в диоксане при 20° привело к полиэтиленсульфиду, а окисление $C_2H_4S$ действием $C_6H_5COOOH$ в $CHCl_3$ или 30%-ной $H_2O_2$ дало лишь полиэтиленсульфон. Из I и $Ba(OH)_2$ получена Ba-соль-1-оксиэтил-2-сульфиновой к-ты (III). Строение I подтверждено ИК-спектром. Рассмотрен механизм р-ции. Над поверхностью высушенного KOH р-ра 18,2 *г* $CH_2N_2$ в 525 *мл* эфира (из 55 *г* нитрозометилмочевины) при —10° 2 часа пропускали $SO_2$; получено 1,3 *г* II, т. кип. 45°/40 *мм*, и 53% I, т. кип. 64°/0,3 *мм*. К р-ру 4 *г* I в 20 *мл* воды при 20—25° прибавлен р-р 8 *г* $Ba(OH)_2$ в 100 *мл* воды; через 1 час в р-р пропустили $CO_2$, фильтрат упарили, остаток растворяли в воде и осаждали III спиртом при —15°, выход 71%, разлагается при >50° на $C_2H_4$ и $BaSO_3$. А. Берлин

**32378. Синтез некоторых производных тиоуксусной кислоты. I. Трихлортиоуксусная кислота. Шёберг** (Syntheses of some thiolacetic acid derivatives. I. Trichlorothiolacetic acid. Sjöberg Bertil), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 945—949 (англ.)

Взаимодействием $(CCl_3CO)_2O$ (I) с $H_2S$ получена $CCl_3COSH$ (II). Строение II установлено ИК-спектром II в р-ре $CS_2$. ИК-спектр II без р-рителя указывает

на содержание небольшого кол-ва изомерной формы $CCl_3CSOH$. 300 *г* $CCl_3COOH$ и 130 *г* $P_2O_5$ нагревают 10 час. при 210°, декантируют и перегоняют, выход I 73%, т. кип. 93—97°/8 *мм*, 105°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4857, $d_4^{20}$ 1,6900. При 40-часовом насыщении 183 *г* I и 1 *мл* пиридина $H_2S$ (20°) получают 56% II, т. кип. 40°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5300, $d_4^{20}$ 1,6136. И. Котляревский

32379. **Исследования фотохимических реакций присоединения. IV. Присоединение тиоуксусной кислоты к пропаргиловому спирту и некоторым пропаргиловым эфирам. Ямагиси, Танака, Хосино** (Untersuchungen uber die photochemischen Additionsreaktionen. IV. Die Anlagerungen von Thioessigsäure an Propargylalkohol und einige Propargylester. Yamagishi Kazuo, Tanaka Toyosuke, Hoshino Toshio), Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, № 5, 455—458 (нем.)

Облучение УФ-светом (24 часа, 20°) смеси 1 моля пропаргилацетата (I) с 2 молями тиоуксусной к-ты (II) в присутствии небольших кол-в азо-*бис*-(нитрилциклогексилкарбоновой к-ты) или азо-*бис*-(нитрилизомасляной к-ты) приводит к образованию продуктов присоединения II к I, а именно к 3-ацетоксипропен-1-илтиоацетату (III), выход 9%, т. кип. 95—97°/3 *мм*, $n^{13}D$ 1,5115, и 2,3-диацетилтиопропилацетату (IV), выход 64%, т. кип. 92—95°/$10^{-2}$ *мм*, $n^{13}D$ 1,5181. 10 *г* IV нагревают (6 час., 60°) с 50 *мл* 1%-ного р-ра HCl (газа) в $CH_3OH$, продукт 2 часа встряхивают с 1 н. NaOH, подкисляют, получают 64% 2,3-дитиопропанола (V), т. кип. 85—90°/1 *мм*; V получают также нагреванием IV с фенилгидразином (VI), выход 75%, и омылением 2,3-диацетилтиопропанола (VII). При нагревании III с VI в спирте получают фенилгидразон 2-оксипропилальдегида, т. пл. 119—120° (из бзл.-петр. эф.); 5 *г* альдегида получено при нагревании 10 час. до 100° 10 *г* акролеина с 14 *г* воды, т. кип. 70—75°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4900. Присоединением к III этилмеркаптана получают 37% 2-этилтио-3-ацетокситиопропилацетата (VIII), т. кип. 110—115°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5091. При присоединении II к пропаргиловому спирту (IX) получают 10% 3-оксипропен-1-илтиоацетата (X), т. кип. 57°/$10^{-2}$ *мм*, $n^{11}D$ 1,5280, и 63% VII, т. кип. 85—90°/$10^{-2}$ *мм*, $n^{25}D$ 1,5159. Присоединение II к пропаргилборату (получен отгонкой воды от смеси 56 *г* IX, 22,7 *г* борной к-ты и 200 *мл* $C_6H_6$, выход 71%, т. кип. 68—69°/2 *мм*, 79—81°/4 *мм*, $n^{15}D$ 1,4564) с последующим омылением приводит к X. Приведены УФ-спектры III, IV и VIII. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 57135. И. Котляревский

32380. **Синтез на основе тиолацетатов. I. Синтез алкансульфохлоридов. Бордуэлл, Хьюэтт** (Synthesis from thiolacetates. I. Synthesis of alkanesulfonyl chlorides. Bordwell F. G., Hewett William A.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 980—981 (англ.)

Взаимодействием $CH_3COSH$ (I) с 4-метилпентеном-1 (II), 2-метилпентеном-2 (III) и циклогексеном (IV) синтезированы соответствующие тиолацетаты. Присоединение I к олефинам происходит исключительно против правила Марковникова. Окислительным хлорированием полученных тиолацетатов синтезированы соответствующие сульфохлориды. Отсутствие при этом перегруппировок доказано идентичностью продукта омыления 1-этил-2-метилпропилтиолацетата (V) (V тиолацетат) и продукта восстановления 1-этил-2-метилпропансульфохлорида (VI) (VI сульфохлорид). При освещении (100 *вт*) 2 моля I медленно прибавляют к 4 молям III. Перемешивают и освещают еще 1 час, перегоняют, получают V, выход 96,2%, т. кип. 70°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4603. 1,92 моля V и 2,5 *л* водн. спирта (1 : 1 по объему), содержащего 10% KOH, кипятят 1 час, нейтрализуют $CH_3COOH$, извлекают пентаном 1-этил-2-метилпропантиол (VII), выход 90,5%, т. кип. 135°, $n^{25}D$ 1,4467; 2,4-динитрофенилсульфидное производное VII (получение см. Bost R. W. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 1985), т. пл. 60—60,5° (из абс. сп.). Из 2,38 моля II и 1,59 моля I аналогично V получают 4-метилпентилтиолацетат-1 (VIII), выход 93,5%, т. кип. 89°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4575. Из IV синтезируют циклогексилтиолацетат (IX), выход 92,5%, т. кип. 77°/5,8 *мм*; этим же методом получают 2-фенилпропилтиолацетат-1 (X), выход 90%, т. кип. 105—107°/1,8 *мм*. 0,12 моля V в воде хлорируют при 0° по методу, известному ранее (Douglass, Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 1486), выделяют VI, выход 62%, т. кип. 70—75°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4651. 0,05 моля VI в 25 *мл* безводн. эфира прибавляют к 0,15 моля $LiAlH_4$ в 200 *мл* безводн. эфира, кипятят 2 часа, выделяют VII, выход 30%. Аналогично VI синтезируют: из 20 *г* VIII 4-метилпентансульфохлорид-1, выход 77%, т. кип. 84°/2,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4550; из IX — циклогексансульфохлорид, выход 72%, т. кип. 70°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4958; из X — 2-фенилпропансульфохлорид-1, выход 54%, т. кип. 126°/2 *мм*. Е. Караулова

32381. **Перегруппировка 1,2-диоксиметиленциклопропана, аналогичная пинаколиновой перегруппировке. Дарби, Луц** (Pinacollike rearrangement of a cycloprropane-1,2-dimethylene glycol. Darby Robert A., Lutz Robert E.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 11, 1353—1355 (англ.)

При обработке *транс*-1,2-ди-(дифенилоксиметил)-циклопропана (I) $SOCl_2$ (нагревают 20 мин. при 100°) с целью получения *транс*-1,2-ди-(дифенилхлорметил)-циклопропана или при кипячении в $CH_3COOH$ (кипятят 1 мин.) происходит перегруппировка, аналогичная пинаколиновой, и образуется 1,2,5,5-тетрафенилпентен-4-он-1 (II), выходы соответственно 61 и 75%, т. пл. 131,5—132,5° (из бзл.-лигр. или абс. сп.). При нагревании 5 мин. I при 200—210° он возвращается неизмененным. Строение II доказано образованием бензофенона (выход 32%) и $C_6H_5COOH$ (выход 64%) при окислении II $KMnO_4$ в водн. $C_5H_5N$ и окислением $CrO_3$ в смеси водн. $CH_3COOH$ и $CHCl_3$, при котором получена β-бензоил-β-фенилпропионовая к-та (III), выход 0,9 *г* (из 5 *г* II), т. пл. 163—165° (из водн. сп.). К р-ру $C_6H_5Li$ (из 0,9 *г* Li и 5,3 *мл* $C_6H_5Br$) в 50 *мл* эфира за 30 мин. прибавляют р-р 5 *г* 1,2-дибензоилциклопропана в 250 *мл* эфира и получают I, выход 77%, т. пл. 169,5—171,5° (из бзл.-лигр.). При использовании $C_6H_5MgBr$ (вместо $C_6H_5Li$) выход I 33%. К р-ру 0,5 *г* Na в 15 *мл* абс. спирта постепенно прибавляют 5 *г* дезоксибензоина, а затем 4,2 *г* $BrCH_2$-$COOC_2H_5$, кипятят 5 час., отгоняют р-ритель, остаток кипятят 30 мин. с р-ром 1,5 *г* NaOH в 25 *мл* спирта и получают III, выход 55%. Приведены ИК- и УФ-спектры II. В. Андреев

32382. **Термическая димеризация аллена в 1,2-диметиленциклобутан. Бломкуист, Вердол** (Thermal dimerization of allene to 1,2-dimethylenecyclobutane. Blomquist A. T., Verdol Joseph A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 109—112 (англ.)

Изучена термич. димеризация (ТД) аллена (I) в 1,2-диметиленциклобутан (II) и изучены его свойства. I, полученный с выходом 80% дебромированием 2,3-дибромпропена-1 (Hurd C. D. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 1143), несмотря на тщательное фракционирование содержит все же следы 2-бромпропена (III). При ТД I в ранее описанных условиях (Лебедев С. В., ЖРФХО, 1913, **45**, 1357) получена смесь (выход ∼5%, т. кип. 55—60°, $n^{25}D$ 1,4322), содержащая 29% II и следы III. При ТД при 500—510° в пирексовой трубке со стеклянной насадкой (время контакта ∼6 сек.) выход II 41%, т. кип. 73—74°, $n^{25}D$ 1,4652; в этом случае II также содержит следы III. При ТД

в тех же условиях, но с карборундовой насадкой выход II ~30%. II с малеиновым ангидридом (IV) в $C_6H_6$ в присутствии 2,5-ди-*трет*-бутилгидрохинона (16 час. кипячения) образует ангидрид бицикло-[4,2,0]-октен-1(6)-дикарбоновой-3,4 к-ты (V), выход 80%, т. пл. 77—78° (из гексана). Взаимодействие II с IV в тех же условиях, но при 150° в запаянной трубке (5 час.) приводит к небольшому кол-ву V и диангидриду $\Delta^{4a,8a}$-октагидронафталинтетракарбоновой-2,3,6,7 к-ты (VI диангидрид, VII к-та), т. пл. 245° [из $(CH_3CO)_2O$]; тетраметиловый эфир VII, т. пл. 133—134°. Получение VI при нагревании V с IV в $C_6H_6$ (12 час. при 150°) указывает на то, что возникновение VI идет через промежуточное образование V. VI образуется также при непосредственном нагревании I с IV (40 час. при 150°). II термически очень устойчив и не превращается в 2-винил-бутадиен-1,3 даже при 500—600° как в отсутствие, так и в присутствии $CH_3COOH$. Приведен УФ-спектр II. Т. Италинская

32383. **Перекиси циклоалканов. Сарваши** (Peroxydes cyclaniques. Szarvasi Etienne), Chimie et industrie, 1957, **78**, № 5, 480—482 (франц.; рез. англ., исп.)

Действием $H_2O_2$ на циклогексанон (I) получены перекись 1-гидропероксициклогексила (II), 1-гидропероксициклогексанол (III), циклич. тример перекиси I (IV) и перекись циклогексилидена (V), существование которой оспаривалось ранее (Dilthey и др., J. prakt. Chem., 1940, **154**, 219). II—V могут быть получены таким путем в производственных масштабах. Из 0,5 моля I в 1 моле $CH_3COOH$ и 1 моля 34%-ной $H_2O_2$ при 40° (6 час.) получена II, выход 46,5%, т. пл. 82—82,5° (из этилацетата). Из I в 0,25 моля $CH_3COOH$ в равном объеме воды и 0,5 моля 34%-ной $H_2O_2$ при 40° синтезирован III, выход 81%, т. пл. 77—78° (из этилацетата). Из р-ра 0,5 моля I в ~3 молях $CH_3COOH$, содержащей 1 *г* конц. $H_2SO_4$, и 0,5 моля 34%-ной $H_2O_2$ при 40° (6 час.) получена V, выход 55—65%, т. пл. 70—72° (из сп.). Из р-ра 0,5 моля I в равном объеме $(CH_3CO)_2O$, содержащем 0,5 *г* окиси молибдена, и 0,5 моля 54%-ной $H_2O_2$ образуется IV, выход 21%, т. пл. 91—92° (из этилацетата). Приведен обзор способов получения II—V. В. Дашунин

32384. **Конденсация альдольного типа. IV. Взаимодействие циклогексанона со спиртовыми растворами щелочей. Плешек, Мунк** (Kondensační reakce aldolového typu IV. Reakce cyklohexanonu s alkoholickými roztoky alkalických hydroxydů. Plešek Jaromír, Munk Petr), Chem. listy, 1957, **51**, № 4, 633—638 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1596—1602 (нем.; рез. русск.)

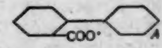
Показано, что под действием спирт. р-ров щелочей циклогексанон (I) превращается в соединения ряда бицикло-[1,3,3]-нонанона-9, образующихся в результате конденсации двух молекул I с одной молекулой альдегида, возникающего при окислении спирта (р-ритель) за счет одновременного восстановления I в циклогексанол (II) (по типу р-ции Меервейна — Понндорфа). При 12-часовом кипячении 98 *г* I, 40 *г* NaOH в 300 *мл* $CH_3OH$ и 60 *г* воды наряду с циклогексенилциклогексаноном (III) (выход 15 *г*) образуется 2,3-циклогексанобицикло-[1,3,3]-нонанол-2-он-9 (IV), выход 1,4%, т. пл. 171—172° (из бзл.); семикарбазон (СК), т. пл. 201—202° (разл.; из бзл.). Строение IV подтверждено встречным синтезом: а) 45 *г* метиленбисциклогексанона (V) оставляют стоять (24 часа при ~20° и 24 часа при —10°) с р-ром 20 *г* КОН в 200 *мл* $CH_3OH$, выход IV 62%; б) 60 *г* I кипятят 3 часа с 17,5 *г* N,N'-метиленбиспиперидина и образовавшийся V оставляют стоять с р-ром 5 *г* КОН в 100 *мл* $CH_3OH$, выход IV 8%. Конденсация I с формалином в присутствии метанольного р-ра КОН приводит не к IV, а к в-ву состава $C_{19}H_{28}O_3$, т. пл. 193° (из хлф.), строение которого не установлено. Кипячение I с водно-спирт. р-ром КОН приводит к 2,3-циклогексано-4-метилбицикло-[1,3,3]-нонанол-2-ону-9 (VI), выход 24%, т. пл. 162° (из $CH_3OH$); кроме VI, в этом случае выделен II, выход 13%. VI получен также конденсацией I с $CH_3CHO$ в присутствии водно-спирт. р-ра КОН или метанольного р-ра КОН (выход 24 и 9% соответственно) и при кипячении (12 час.) III с водно-спирт. р-ром NaOH, выход 4%. При нагревании с $(CH_3CO)_2O$ и $CH_3COONa$ VI не изменяется, а при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии конц. $H_2SO_4$ дегидратируется, образуя 2,3-циклогексано-4-метилбицикло-[1,3,3]-ноненон-9 (VII) (с неизвестным положением двойной связи), более чистый образец которого с выходом 75% получен при действии HCl-газа на бензольный р-р VI; VII, т. кип. 110—111°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5242. Гидрирование VII в $CH_3OH$ над 5%-ным $Pd/Al_2O_3$ приводит к 2,3-циклогексано-4-метилбицикло-[1,3,3]-нонанону-9, т. кип. 105—106°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5135. При действии на VII HCl-газа образуется, по-видимому, соответствующий хлоркетон, который при обработке р-ром КОН дает VI, выход 27%. Кипячение I с NaOH в водн. $C_3H_7OH$ (12 час.) приводит к 2,3-циклогексано-4-этилбицикло-[1,3,3]-нонанол-2-ону-9, выход 24%, т. пл. 167,5—168° (из $CH_3OH$); СК, т. пл. 200° (из бзл.). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 25086. Jan Kovář

32385. **Получение циклогексанкарбоновой кислоты и ее эфиров. Хэ Бинь-линь, Биллман** (Ho Ping-lum, Billman J. H.), Хусюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, **23**, № 1, 4—8 (кит.; рез. англ.)

При гидрировании (над $PtO_2$, Pt-чернью, коллоидальной Pt, Pd-чернью, скелетным Ni и др.) бензойной к-ты (I), метилового эфира I (II), и этилового эфира I (III) получают циклогексанкарбоновую к-ту (IV), метиловый IV и этиловый эфир IV соответственно. Выход неочищ. продуктов (по кол-ву поглощенного $H_2$) ~100%; после перегонки 80—85%. Только в случае $PtO_2$ и при определенном кол-ве р-рителя поглощается теоретич. кол-во $H_2$. Влияние р-рителя в случае III в этаноле более значительно, чем в случае II в $CH_3OH$. Кол-во катализатора при гидрировании II и III влияет на скорость процесса, но не на выход. Резюме авторов

32386. **Электролиз пергидродифеновых кислот по Кольбе. Овербергер, Кабасакальян** (Kolbe electrolyses of perhydrodiphenic acids. Overberger C. G., Kabasakalian Peter), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3182—3185 (англ.)

Главным продуктом электролиза *транс-анти-транс*-пергидродифеновой к-ты и ее *транс-син-транс*-изомера в безводн. $CH_3OH$ (методику см. РЖХим, 1957, 50861) является *транс*-лактон 2-(1'-оксициклогексил)-циклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-I), выход ~45%, т. пл. ~99—99,5°. Аналогично из *цис-син-цис*-пергидродифеновой к-ты получен *цис*-I, т. пл. 55—56°. Строение *транс*-I подтверждено встречным синтезом




из этилового эфира *транс*-2-бромциклогексанкарбоновой к-ты и циклогексанона с Mg в присутствии $HgCl_2$ в тетрагидрофуране, а строение *цис*-I — встречным синтезом следующими двумя методами: а) конденсацией метилового эфира β-(1-оксициклогексил)-пропиоловой к-ты с бутадиеном по Дильсу — Альдеру при 200° получен лактон 2-(1'-оксициклогексил)-циклогексадиен-1,4-карбоновой-1 к-ты (II), выход 68%, т. пл. 96—97° (из петр. эф.), восстановлением которо-

го над Pt (из $PtO_2$) получен лактон 2-(1′-оксициклогексил)-циклогексен-1-карбоновой-1 к-ты (III), выход 89%, т. пл. 79—80° (из петр. эф.); дальнейшее гидрирование III над скелетным Ni (150°, 100 *ат*) приводит к *цис*-I, выход 82%; б) 2-(1′-оксициклогексил)-циклогексанон (см. Colonge, Bull Soc. chim. France, 1934, [5]1, 1101) при действии спирт. KCN и лед. $CH_3COOH$ образует в-во, являющееся, по-видимому, имидоэфиром (продукт внутримолекулярной циклизации соответствующего циангидрина), которое (без выделения) при кипячении 3 часа с водой превращается с выходом 89% в смесь *транс*-лактона 2-(1′- оксициклогексил)-1- оксициклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-IV) (содержание в смеси ~20°, т. пл. 159—161°) и жидкого *цис*-лактона (*цис*-IV). *Цис*-IV (0,233 моля) при действии 50 *мл* $SOCl_2$ в 150 *мл* $C_5H_5N$ (100°, 12 час.) дает лактон 2-(1′-оксициклогексил)-циклогексен-6-карбоновой-1 к-ты (V), выход 72%, т. пл. 71—72° (из петр. эф.), который при гидрировании над скелетным Ni (150°, 100 *ат*) превращается в *цис*-I, выход 75%. Аналогично *транс*-IV (0,0089 моля) с 4 *мл* $SOCl_2$ в 10 *мл* $C_5H_5N$ переходит в лактон 2-(1′- оксициклогексил)- циклогексен-1 -карбоновой-1 к-ты, выход 90%, т. пл. 79—80° (из петр. эф.), который при гидрировании над скелетным Ni также дает *цис*-I. Как *цис*-I, так и *транс*-I при действии $CH_3ONa$ в безводн. $CH_3OH$ превращаются в смесь из 90% *цис*-I и 10% *транс*-I, на основании чего авторы считают *цис*-изомер более устойчивым, чем *транс*-I. *Транс*-I при восстановлении $LiAlH_4$ дает *транс*-2(1′-оксициклогексил)-1-оксиметилциклогексан (*транс*-VI), выход 90%, т. пл. 92,5—93° (из пентана), который при окислении $KMnO_4$ превращается в *транс*-I. Аналогично *цис*-I при восстановлении $LiAlH_4$ переходит в *цис*-VI, выход 98%, т. пл. 117—118° (из гексана). Авторы предполагают, что I получается при электролизе через радикал (*A*). Приведены УФ-спектры II, III и V.

В. Дашунин

32387. **Термическая конденсация циклических олефинов с формальдегидом. Бломкуист, Вердол, Адами, Волинский, Филлипс** (Thermal condensation of cyclic olefins with formaldehyde. Blomquist A. T., Verdol Joseph, Adami Claire L., Wolinsky Joseph, Phillips Donald D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4976—4980 (англ.)

Изучена конденсация $CH_2O$ с циклогексеном (I), α-пиненом (II), *d*-лимоненом (III) и 1-метилциклогексеном (IV). I с $CH_2O$ в $CH_3COOH$-$(CH_3CO)_2O$ (86 час. при 175—180°) образует ацетат 2-оксиметилциклогексена (V) (выход 9%, т. кип. 108—122°/38—45 *мм*, $n^{25}D$ 1,4555—1,4598) и незначительное кол-во вышекипящего продукта (VI), т. кип. 120—130°/1—10 *мм*. Омыление V привело к 2-оксиметилциклогексену (VII) [т. кип. 184—187°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,4825, $d_4^{25}$ 0,9697; *n*-нитробензоат, т. пл. 49—50° (из сп.); фенилуретан (ФУ), т. пл. 61—63° (из гексана); α-нафтилуретан, т. пл. 87—88° (из гексана)], ацетилированием которого $(CH_3CO)_2O$ в $C_5H_5N$ получен чистый образец V, т. кип. 104—107°/35 *мм*, $n^{25}D$ 1,4564, $d_4^{25}$ 0,9870. Омыление VI привело к спирту (т. кип. ~134°/2—8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4960), который при гидрировании (поглощалось 75% $H_2$, рассчитанного по одну двойную связь) переходил в насыщ. спирт (т. кип. 110,5—

R R′ XII, XIII CH₂OH XIV XVIII

117°/0,85 *мм*, $n^{25}D$ 1,4850), образовавший небольшое кол-во ФУ с т. пл. 156—158,5°. Строение V подтверждено гидрированием VII в известный оксиметилциклогексан [выход 86%, т. кип. 176—178°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,4618; кислый фталат (КФ), т. пл. 115—116° (из бзл.-гексана)], а также превращением VII в известную циклогексен-2-илуксусную к-ту (VIII), которое осуществлялось следующим путем. VII нагреванием с $PBr_3$ переводят в 2-бромметилциклогексен (т. кип. 73—78°/20—25 *мм*, $n^{25}D$ 1,5182—1,5250), который с KCN дает нитрил VIII, превращающийся после омыления метанольным р-ром NaOH в VIII, т. кип. ~134°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4807. Конденсация II с $CH_2O$ (9 час. при 175—180°) приводит к 2-метилен-3-оксиметил-6,6-диметилбицикло-[3,1,1]-гептану (IX), выход 12%, т. кип. 62—62,8°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4958, $d_4^{25}$ 0,9755, $[\alpha]D$ —16° (*c* 4,4; сп.); КФ, т. пл. 144—144,5° (из гексана), $[\alpha]D$ —22,4° (*c* 1,2; сп.). Строение IX подтверждено ИК-спектром, образованием $CH_2O$ при озонолизе IX и гидрированием IX над Pt (из $PtO_2$) в 2,6,6-триметил-2-оксиметилбицикло-(3,1,1)-гептан, выход 72%, т. кип. 76—78°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4847, $d_4^{25}$ 0,9659, [α[*D* —15,7° (*c* 8,7; сп.); КФ, т. пл. 139,5—141° (из гексана), $[\alpha]D$ —11,9° (*c* 3,9; сп.). Конденсация III с $CH_2O$ (10 час. при 180°) приводит к неразделимой смеси ненасыщ. спиртов, названной «гомолимоненолом» (X), выход 31%, т. кип. 97°/2,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4988, $d_4^{25}$ 0,9517, $[\alpha]D$ 65,50°; ацетат (XI), т. кип. 95—100°/1,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4775, $d_4^{25}$ 0,9691, $[\alpha]D$ 53,4°; 3,5-динитробензоат, т. пл. 78—79° (из сп.); КФ, т. пл. 60,6—61,6° (из гексана), $[\alpha]D$ 45,5° (*c* 1,5; сп.); 3-нитрофталат, т. пл. 134,5—135,5° (из бзл.), $[\alpha]D$ 38,9 (*c* 0,64; сп.); ФУ, т. пл. 55,5—57° (из гексана), $[\alpha]D$ 59,5° (*c* 1,66; гексан). X состоит, по-видимому, из спиртов строения (XII $R = H$, $R' = CH_2OH$), (XIII $R = CH_2OH$, $R' = H$) и (XIV), причем XII является главным компонентом, а XIII и XIV содержатся в значительно меньших кол-вах (содержание XIV < 10%). Присоединение 1 моля $H_2$ к X над Pt (из $PtO_2$) протекает очень быстро и приводит к «дигидролимоненолу» (XV) (т. кип. 99—103°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4838, $d_4^{25}$ 0,9310, $[\alpha]D$ 47,5), а присоединение второго моля $H_2$, приводящее к «тетрагидролимоненолу» [т. кип. 104—107°/4,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4680, $d_4^{25}$ 0,9110, $[\alpha]D$ 2,24 (*c* 41; сп.)], идет значительно медленнее. При окислении XV хромовой к-той образуется сложная смесь, из которой выделены 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) α,β-ненасыщ. альдегида (XVI), т. пл. 187—188°, и ДНФГ альдегида, не имеющего сопряженных двойных связей (XVII), т. пл. 90—95°. Пиролиз XI при 500—510° приводит к легко полимеризующемуся триену вероятного строения (XVIII), т. кип. 70—73°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5017. Конденсация IV с $CH_2O$ в $CH_3COOH$-$(CH_3CO)_2O$ (12 час. при 165°) приводит с выходом 54% к смеси (XIX) 2-ацетоксиметил-1-метиленциклогексана (XX) и 3-ацетоксиметил-2-метилциклогексена (XXI) (т. кип. XIX 95—106°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4660—1,4682), состоящей из 36% XX и 64% XXI. Омыление XIX приводит к смеси соответствующих спиртов, т. кип. 113—114°/28 *мм*, $n^{20}D$ 1,4882. Гидрирование XIX над Pt (из $PtO_2$) приводит к 2-ацетоксиметил-1-метилциклогексану, т. кип. 113—114°/24 *мм*, $n^{20}D$ 1,4498, а пиролиз XIX — к смеси 1,2-диметиленциклогексана (XXII) и 3-метилен-2-метилциклогексена (XXIII). Наличие XXII и XXIII подтверждено ИК-спектром и образованием при озонолизе смеси этих диенов адипиновой и глутаровой к-т. Р-цией с малеиновым ангидридом, который дает аддукт только с XXII, и титрованием $C_6H_5COOOH$ установлено, что смесь содержит 50—55% XXII и 45—50% XXIII. XXI не образуется из XX, так как при нагревании XX с $CH_3COOH$-$(CH_3CO)_2O$ (12 час. при 160°) он не изомеризуется в XXI. Заведомый образец VIII получен следующим образом: 2-бромциклогексен конденсируют с Na-малоновым эфиром, образовав-

шийся диэтиловый эфир циклогексен-2-илмалоновой к-ты (выход 86%, т. кип. 108—112°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4508) омыляют в соответствующую малоновую к-ту (выход 90%, т. пл. 165—166°), которая при перегонке с выходом 89% дает **VIII**, т. кип. 150—152°/24 *мм*, $n^{25}D$ 1,4787; *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 88—89° (из сп.). Предложен механизм конденсации $CH_2O$ с циклич. олефинами, протекающий во всех случаях через промежуточное плоскостное 6-членное циклич. соединение, образованное $CH_2O$ и циклич. олефином. Приведены ИК-спектры **IX**, **XVIII**, XIX, смеси **XXII** и **XXIII** и УФ-спектры **XVI—XVIII**, XXIII и смеси **XXII** и **XXIII**. С. Поддубная

32388. **Реакция дезароматизации. Синтез спиро-[5:5]-ундекадиен-1,4-она-3. Предварительное сообщение.** Дрейдинг (Eine Desaromatisierungsreaktion. Synthese von Spiro-[5:5]-undecadien-(1,4)-on-(3). Vorläufige Mitteilung. Dreiding Andre S.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 6, 1812—1814 (нем.; рез. англ.)

При нагревании до 170° 0,00156 *M* р-ра К-соли 5-(*n*-оксифенил)-1-бромпентана (I) в *трет*-$C_4H_9OH$ в результате внутримолекулярного алкилирования образуется спиро-[5,5]-ундекадиен-1,4-он-3 (II) [выход 88% (определено спектроскопически), т. пл. 83,5—84,5; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 161—162°], идентичный с заведомым образцом, синтезированным ранее (РЖХим, 1955, 18678). При нагревании 0,0068 *M* р-ра I наряду с II получают небольшое кол-во полимера диэфира (III) состава $[—(CH_2)_5—C_6H_4O—]_x$ ($x = 2$ и более), т. пл. 93,5—95,5°. I (т. пл. 34,5—35,5°) синтезируют по схеме: *n*-метоксибензальдегид → метиловый эфир 5-(*n*-метоксифенил)-пентадиен-2,4-овой к-ты (IV) (т. пл. 122,5—123°) → метиловый эфир 5-(*n*-метоксифенил)-пентанкарбоновой к-ты → 5-(*n*-метоксифенил)-пентанол → I. Приведены УФ-спектры I—IV и ИК-спектры II и III.

С. Кустова

32389. О двух **стереоизомерных 3-метилнорборнеолах.** Бекман, Мецгер (Über zwei stereoisomere 3-Methylnorborneole. Beckmann Siegfried, Mezger Rolf), Chem. Ber., 1957, **90**, № 8, 1559—1563 (нем.)

Ранее (РЖХим, 1957, 26946) описан синтез *экзо*-(I)- и *эндо*-(II)-апокамфенилонов (3-метилноркамфор), исходя из 3-метил-(*экзо*)-бицикло-[1,2,2]-гептен-5-карбоновой-2-(*эндо*) (III) и 3-метил-(эндо)-бицикло-[1,2,2]-гептен-5-карбоновой-2-(*экзо*) (IV) к-т, причем, хотя и было известно, что заместители в III и IV находятся в *транс*-положении друг к другу, конфигурация их относительно эндометиленового мостика не была строго доказана. Правильность приписанного ранее III и IV строения установлена методом йодлактонизации (РЖХим, 1955, 23609): 3,04 *г* III, 120 *мл* 0,5 н. р-ра $NaHCO_3$ и р-р 10,2 *г* $J_2$ и 19,9 *г* KJ в 60 *мл* воды встряхивают 24 часа, выделяющееся маслообразное в-во растворяют в $CHCl_3$, промывают р-рами $Na_2S_2O_3$ и $NaHCO_3$ и получают лактон 3-метил-(*экзо*)-5-йод-6-окси -(*эндо*)-бицикло -[1,2,2]-гептанкарбоновой-2-(*эндо*) к-ты, выход 98%, т. пл. 55° (из бзл.-лигр.), который при нагревании (5 час.) с Zn-пылью в спирте обратно образует исходную **III**, выход 81%. При аналогичной обработке **IV** дала 3-метил-(*эндо*)-5-йод-6- оксибицикло-[1,2,2]- гептанкарбоновую-2-(*экзо*) к-ту, выход 95%, т. пл. 171° (из $CH_3OH$). Ранее (см. 1-ю ссылку) было осуществлено восстановление III и IV в 2-оксиметил-(*эндо*)-3-метил-(*экзо*)-бицикло-[1,2,2]-гептан [кислый 3-нитрофталат (КНФ), т. пл. 198° (из бзл. или водн. $CH_3OH$)] и соответственно 2-оксиметил- (*экзо*)-3-метил -(*эндо*)-бицикло- [1,2,2]-гептан [кислый фталат (КФ), т. пл. 212° (из бзл. или водн. $CH_3OH$)], дегидратированные затем в *экзо*-(V)- и *эндо*-(**VI**)-изосантены, которые озонированием превращались в **I** и **II**. Разработана улучшенная методика озонирования: через р-р 20 *г* **V** в 60 *мл* $CH_3OH$ при —70° 6 час. пропускают сухой $O_3$ и получают озонид (выход 75,5%), для разложения которого реакционную смесь при —50° осторожно выливают в р-р 55 *г* KJ в 150 *мл* $CH_3OH$ и 50 *мл* $CH_3COOH$ и получают **I**, выход 74%, т. кип. 71°/18 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 186°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 166—167° (из этилацетата или $CH_3OH$-этилацетата). Аналогично из **VI** приготовляют **II**, выход 71,5%, т. кип. 59,5—60°/8 *мм*; СК, т. пл. 203° (разл.); ДНФГ, т. пл. 179—180° (из этилацетата или $CH_3OH$-этилацетата). При восстановлении как **I**, так и **II**, Na в спирте, вероятно, вследствие енолизации образуется один и тот же более устойчивый 3-метил-(*экзо*)-норборнеол-(*эндо*) (апокамфенилол) (**VII**), выходы соответственно 80% (неочищ.), 30% (чистый) и 87% (неочищ.), 20—30% (чистый), т. кип. 82—83°/11 *мм*, т. пл. 22°; КФ, т. пл. 131—132° (из бзл.-лигр.); КНФ, т. пл. 151° (из бзл.). Восстановление **I** $LiAlH_4$ приводит к **VII** (выход 87%), а **II** — к 3-метил-(*эндо*)-норборнеолу-(*эндо*) (**VIII**), выход 95%, т. кип. 80—81°/12 *мм*, т. пл. 81°; КФ, т. пл. 127° (из бзл.-бнз.); КНФ, т. пл. 143° (из бзл.). Конфигурация OH-групп в **VII** и **VIII** выведена на основании пространственных закономерностей восстановления $LiAlH_4$ кетонов ряда камфоры (РЖХим, 1957, 63611).

В. Андреев

32390. **Строение аддуктов циклопентадиена с метакриловой кислотой и некоторыми ее производными.** Мик, Трапп (Structures of the adducts of cyclopentadiene and methacrylic acid and some of its derivatives. Meek John S., Trapp Walter B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 14, 3909—3912 (англ.)

Показано, что взаимодействие метакриловой к-ты (I) с циклопентадиеном (II) (нагревание от 10 до 45 мин. в $CH_3COOH$ при 93°, либо 2,5 часа при 150—157° в толуоле в присутствии *n-трет*-бутилпирокатехина) приводит к 2-метилбицикло-[2,2,1]-гептен-5-карбоновой к-те (III) с преимущественным *экзо*-расположением COOH-группы, выход *экзо*-III ~ 46%, т. пл. 79—81° (из 50%-ной $CH_3COOH$); *эндо*-изомера образуется 27—29%, т. пл. 94—95° (из 50%-ной $CH_3COOH$). Для доказательства строения *экзо*-III и *эндо*-III из них получают лактоны. При действии 10 мин. 75%-ной $H_2SO_4$ при 25° на *экзо*-III образуется лактон, содержащий 5-членное лактонное кольцо, выход 42%, т. пл. 125—126° (из водн. сп.). Из *эндо*-III через 40 мин. образуется тот же лактон с выходом 10%. При действии бромной воды при 10° на содовый р-р *эндо*-III получают бромлактон (IV) (выход 66,5%, т. пл. 74—75°), а из *экзо*-III в аналогичных условиях получают бромгидрин, выход 73%, т. пл. 150—151,5° (из ацетона-петр. эф.). Действие р-ра $Br_2$ в петр. эфире на содовый р-р *экзо*-III приводит к дибромиду (V), выход 21%, т. пл. 198—199°. При обработке *эндо*-III $J_2$ в щел. р-ре образуется йодлактон (VI), т. пл. 83—86°, в то время как *экзо*-III в этих условиях не реагирует. Щел. гидролиз IV и VI приводит к 2,6-лактону 2-метилбицикло-[2,2,1]-5,6-диэндооксигептанэндокарбоновой-2 к-ты (VII), выход 71,7% (из IV) и 73% (из VI), т. пл. 129—130° (из воды). Амид I при нагревании 4—5 час. с I при 120° в р-ре $CH_3OH$ дает лишь один изомер амида 2-метилбицикло-[2,2,1]-гептен-5-карбоновой-2 к-ты (VIII) с *экзо*-расположением $CONH_2$-группы, выход 12,6%, т. пл. 154—155° (после возгонки). VIII получают также при последовательной обработке *экзо*-III $SOCl_2$ [выход хлорангидрида *экзо*-III 76%, т. кип. 57°/4,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4950, $n^{25}D$ 1,4929, $d_4^{25}$ 1,1266] и $NH_4OH$. При не-

дельном стоянии при 20° из метакрилхлорида и II образуется смесь *эндо*- и *экзо*-хлорангидридов, из которой при гидролизе 10%-ным водн. р-ром KOH получают смесь 60% *эндо*-III и 40% *экзо*-III. Взаимодействие метилакролеина (IX) с II приводит к аддукту с преимущественным *эндо*-расположением CHO-группы, причем кол-во *эндо*-изомера увеличивается с увеличением продолжительности нагревания и т-ры. При взаимодействии 10 час. IX и II при 170° образуется 2-метил-2-формил-1,2,3,4,5,8,9,10-октагидро-1,4,5,8-диметанонафталин, т. кип. 170—178°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,5242, $d_4^{20}$ 1,0718; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 218—219° (из сп.). Приведены ИК-спектры IV, V и VII.
Н. Куплетская

**32391. Окисление алициклических соединений, сопровождающееся раскрытием цикла. Сообщение 1. Получение двуосновных кислот $C_{10}$ из декалина. Сообщение II. Получение двуосновных кислот $C_9$ и $C_8$ из циклогексанон- и циклопентанонпропионовых кислот.** Кьюзоли, Минишн, Куилико (Ricerche sulla apertura ossidativa di sistemi aliciclici. Nota I. Acidi bibasici $C_{10}$ derivati dalla decalina. Nota II. Acidi bibasici $C_9$ e $C_8$ da acidi cicloesanon e ciclopentanonpropionici. Chiusoli Gian Paolo, Minisci Francesco, Quilico Adolfo), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 1, 90—99; 100—108 (итал.)

*I*. С целью получения двуосновных к-т и изучения продуктов их конденсации с диаминами исследовано окисление декалина (I), 9,10-окталина (II) и декалона-1 (III) воздухом и $O_2$ под давлением и в присутствии Co-, Cr- и Mn-солей органич. к-т. При окислении I (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) $O_2$ или воздухом в качающемся автоклаве в присутствии катализаторов или в отсутствие их при 10 *ат* и 110° образуется оксидекалин, кетоны и не растворимые в воде к-ты (наряду с их лактонами и эфирами) неустановленного строения, из которых выделена γ-(2-оксоциклогексил)-масляная к-та (IV) в виде семикарбазона (СК), т. пл. 189°. При окислении II с помощью $O_2$ при ~20° и 5 *ат* получается значительное кол-во перекисей; при 60° образуется окталон-1, а при 120° — окталиндион-1,5 [т. пл. 110—114° (из эф.-петр. эф.); диоксим, т. пл. > 300°], который при гидрировании над Pt поглощает 1 моль $H_2$. **III** (92 *г*) при окислении $O_2$ (5 *ат*, 80°) в присутствии 0,5 *г* Co-соли толуиловой к-ты (V) дает 54 *г* **IV**, т. пл. 64°. При окислении водн. суспензии **III** (20 *г*) воздухом в присутствии нафтената Co (85°, 70 *ат*) получается **IV**, выход 5,2 *г*; если окисление проводить при 100—110°, то наряду с **IV** образуется немного δ-кетосебациновой к-ты (VI), т. пл. 116°; СК, т. пл. 179°. При окислении водн. суспензии **IV** воздухом (80 *ат*, 100°) в присутствии **V** получена **VI** с выходом 49% (считая на прореагировавшую **IV**); выход **VI** повышается до 68% при окислении **IV** с помощью $H_2O_2$ в присутствии 10%-ного NaOH при 25°. Na-соль **VI** при гидрировании над скелетным Ni (130°, 100 *ат*, 5 час.) превращается с колич. выходом в δ-оксисебациновую к-ту (VII), т. пл. 103° (из этилацетата), которая при плавлении или при нагревании с к-той образует δ-лактон. Этот лактон наряду с себациновой к-той получается, если гидрирование проводить 2 часа при 140° и затем 8 час. при 270°. Если же гидрирование **VI** (15 *г*) проводить в присутствии 30%-ного водн. $NH_3$ (140°, 100 *ат*), то образуется лактам δ-аминосебациновой к-ты, выход 2 *г*, т. пл. 146—148° (из бзл.-сп.). Взаимодействием **VII** с гексаметилендиамином (VIII) в абс. спирте получена соль, т. пл. 150°, которая при нагревании до 220° (1 час) и затем при 250° (2 часа) образует продукт поликонденсации VII и VIII. Аналогично из **VI** и **VIII** получается соль, т. пл. 152—153°, также превращающаяся в продукт поликонденсации.

*II*. Изучено окисление β-(2-оксициклогексил)-пропионовой к-ты (IX) и ее нитрила, а также β-(2-оксоциклопентил)-пропионовой к-ты (X) воздухом и $H_2O_2$ с образованием двуосновных к-т $C_9$ и $C_8$. Исследованы превращения этих к-т при восстановлении и восстановительном аминировании. **IX** и **X** синтезированы через их нитрилы, которые получены из циклогексанона и циклопентанона (XI) и $CH_2=CHCN$. Окислением нитрила **IX** (30 *г*) воздухом (6 час., 100°, 90 *ат*) в присутствии 0,5 *г* **V** получено 13 *г* (неочищ.) γ-кетоазелаиновой к-ты (**XII**), т. пл. 106°; СК, т. пл. 180° (разл.). При окислении **IX** в аналогичных условиях **XII** образуется с выходом 56%, а при окислении с помощью $H_2O_2$ (т-ра ⩽30°) с выходом 84%. При гидрировании Na-соли **XII** (из 10 *г* к-ты) над скелетным Ni (130°, 100 *ат*, 6 час.) образуется 9 *г* лактона γ-оксиазелаиновой к-ты (**XIII**), т. кип. 193—194°/0,16 *мм*, т. пл. 53°. При гидрировании Na-соли **XII** (из 20 *г* к-ты) в более жестких условиях (130°, 150 *ат*, 3 часа, затем 270°, 220 *ат*, 6 час.) получено 2,5 *г* азелаиновой к-ты (**XIV**) и 15 *г* **XIII**. При восстановительном аминировании Na-соли **XII** в присутствии 30%-ного водн. $NH_3$ над скелетным Ni (140°, 120 *ат*, 6 час.) получается лактам γ-аминоазелаиновой к-ты, т. пл. 145,5—146,5° (из воды или бзл.). Гидрированием Na-соли **XII** (из 20 *г* к-ты) в щел. среде над скелетным Ni (270°, 1 час) получена смесь, состоящая из **XIV** и β-(2-карбоксициклопентил)-пропионовой к-ты (**XV**) (смесь *цис*- и *транс*-изомеров). Нагреванием смеси *цис*- и *транс*-**XV** до 160° получена *транс*-**XV**, т. пл. 101,5°. Щел. р-р соли **XII** (из 15 *г* к-ты) при 270° (5 час.) в атмосфере $N_2$ превращается в β-(циклопентен-1-ил)-пропионовую к-ту (**XVI**) [выход ~4 *г*, т. пл. 64° (из воды)], строение которой доказано окислением $KMnO_4$ в γ-кетопробковую к-ту (**XVII**). Авторы считают, что **XV** и **XVI** получаются через промежуточно образующуюся β-(2-карбоксициклопентен-1-ил)-пропионовую к-ту, которая при гидрировании превращается в **XV**, а при декарбоксилировании в **XVI**. При взаимодействии 250 *г* **XI** с 25 *г* $CH_2=CHCN$ при 60° с последующим омылением 10%-ным NaOH образуется 8 *г* **X** [т. пл. 47°; СК, т. пл. 212—216° (из $CH_3OH$)], окислением которой $H_2O_2$ при ~20° получена **XVII**, т. пл. 130—132° (из воды). Из **XII** (10,1 *г*) и **VIII** (5,8 *г*) в абс. спирте получена соль, т. пл. 140°, которая при нагревании (1 час при 220° и 2 часа при 250° в токе $N_2$) превращается в продукт поликонденсации **XII** с **VIII**. Аналогично из **XIII** (9,3 *г*) и **VIII** (5,8 *г*) в $CHCl_3$ получена соль, т. пл. 179°, которая превращается в тех же условиях в продукт поликонденсации с т. пл. 158°.
В. Дашунин

**32392. Синтез 2-метилдекалиндиона-1,6.** Бхаттачария, Банерджи (Synthesis of 2-methyldecalin-1, 6-dione. Bhattacharyya Bidyut Kamal, Banerjee Amalendu), Sci. and Culture, 1957, **23**, № 1, 45 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 11679) синтезирован 2-метилдекалиндион-1,6 (I). Метиловый эфир β-(1-карбэтокси-6-кетоциклогексил)-пропионовой к-ты (т. кип. 170—180°/5 *мм*), приготовленный присоединением метилакрилата к этиловому эфиру циклогексанонкарбоновой-2 к-ты, путем расщепления 6-членного кольца с последующими гидролизом и этерификацией превращен в триметиловый эфир гептантрикарбоновой-1,3,7 к-ты (II), т. кип. 150—155°/0,8 *мм*. Циклизация **II** по Дикману с последующим метилированием привела к метиловому эфиру β-(2-кето 3-метил-3- карбметоксициклогексил) -пропионовой к-ты (т. кип. 135—140°/0,7 *мм*), при броми-

рования которого выделены два производных (кристаллич. с т. пл. 78° и жидкое), при дегидробромировании давших один и тот же метиловый эфир β-(2-кето-3- метил-3- карбметоксициклогексен- 6-ил)-пропионовой к-ты (III), т. кип. 130—135°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4772. При гидролизе **III** получена β-(2-кето-3-метилциклогексен-6-ил)-пропионовая к-та (**IV**) (т. пл. 88°), метиловый эфир которой после конденсации по Михаэлю с малоновым эфиром или циануксусным эфиром дал соответственно метиловый эфир β-(2-кето-3-метил-6- дикарбэтоксиметилциклогексил)- пропионовой к-ты (т. кип. 190—195°/2 *мм*) и метиловый эфир β-(2-кето- 3-метил-6- карбэтоксицианометилциклогексил)-пропионовой к-ты (**V**), т. кип. 180—190°/1 *мм*. Обработка **V** HCl-к-той и последующая этерификация привели к метиловому эфиру β-(2-кето-3-метил-6-карбметоксиметил)-пропионовой к-ты (т. кип. 155—160°/1 *мм*, $n^{30}D$ 1,4695), который после циклизации по Дикману и последующей обработки HCl-к-той дал **I**, т. пл. 79°; моносемикарбазон, т. пл. 211° (разл.); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 220° (разл.). Строение **I** доказано восстановлением $LiAlH_4$ в 2-метилдекалиндиол-1,6 (т. пл. 179—180°), при дегидратации и дегидрировании давший 2-метилнафталин. Приведены УФ-спектры **III** и **IV**. В. Андреев

32393. **Некоторые производные 5-метокси-8-метил- и 5-метокси-6,8-диметилтетралона-1. Коккер, Кросс, Вильямсон** (Some compounds from 5-methoxy-8-methyl- and 5-methoxy-6 : 8-dimethyl-1-tetralones. Cocker Wesley, Cross B. E., Williamson W. R. N.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4146-4147 (англ.)

Конденсация 5-метокси-8-метилтетралона-1 (I) с диэтилоксалатом при 5—7° в присутствии твердого $C_2H_5ONa$ приводит к этиловому эфиру 5-метокси-8-метил-1-оксо-2-тетралилглиоксиловой к-ты (II), выход 3,1 *г* (из 5,1 *г* I), т. пл. 70—70,5° (из петр. эф.). Аналогично из 5-метокси-6,8-диметилтетралона-1 (III) получают этиловый эфир 5-метокси-6,8-диметил-1-оксо-2-тетралилглиоксиловой к-ты (**IV**). При нагревании с измельченным стеклом **II** (175—180°, 1,5 часа) и **IV** (150—170°, 6,5 часа) превращаются соответственно в этиловый эфир 5-метокси-8-метилтетралон-1-карбоновой-2 к-ты (V), т. пл. 76—76,5° (из сп.), и этиловый эфир 5-метокси-6,8-диметилтетралон-1-карбоновой-2 к-ты (VI), т. пл. 84,5—85,5° (из сп.). Бромирование I в эфире (10°, 1 час) приводит к 2-бром-5-метокси-8-метилтетралону-1 (**VII**), т. пл. 75—76° (из петр. эф.), из которого кипячением с диметиланилином получают 5-метокси-8-метилнафтол-1 (**VIII**), т. пл. 72—72,5° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 154—156° (из $C_6H_6$); карбанилат, т. пл. 176—178° (из лигр.). При кипячении **VII** с диэтиловым эфиром метилмалоновой к-ты и $C_5H_5N$ (30 мин.) получают (5-метокси-8-метил-1-оксо-2-тетралил)-пиридинийбромид, т. пл. 258° (разл.). I с $C_6H_5CHO$ в 5 н. NaOH дает 2-бензилиден-5-метокси-8-метилтетралон-1, т. пл. 80,5—90,5°. **III** при действии сухого HCl в $CH_3CHO$ дает 2-этилиден-5-метокси-6,8-диметилтетралон-1 (**IX**), т. кип. 165°/4 *мм*. Приведены УФ-спектры **V**, **VI**, **VIII** и **IX**. В. Бархаш

32394. **Химия азуленов. Сэто** (Seto S.), Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **27**, № 9, 439—444 (японск.) Обзор. Библ. 66 назв.

32395. **Диспропорционирование алкилбензолов. V. Взаимодействие этилбензола с ксилолами. Мак-Коли, Хофф, Стейн, Купер, Лин** (Disproportionation of alkylbenzenes. V. Ethylbenzene interaction with xylenes. McCaulay D. A., Hoff M. C., Stein Norman, Couper A. S., Lien A. P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 21, 5808—5809 (англ.)

При взаимодействии этилбензола (**I**) с *о*-(II), *м*-(III) или *п*-(IV)-ксилолами в присутствии HF и 1,1—1,5 ммоля $BF_3$ в результате изомеризации ксилолов и миграции $C_2H_5$-группы **I**, в зависимости от условий р-ции, образуются различные продукты. При 0—20° и продолжительной р-ции 1—1,5 часа из **I** и **II** образуются главным образом 1,2-диметил-4-этилбензол и $C_6H_6$; **I** и **III** или **IV** в аналогичных условиях дают $C_6H_6$ и 1,3-диэтилбензол, при более высоких т-рах (до 65°) или увеличения продолжительности р-ций **II** и **IV** изомеризуются в **III** и во всех случаях образуется смесь 1,3-диметил-5-этилбензола, $C_6H_6$ и **III**. При всех условиях большая часть **I** (60—99%) возвращается неизмененной. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 28633. Л. Щукина

32396. **Диметилдифенилы. Джонсон** (The dimethyldiphenyls. Johnson E. A.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4155—4156 (англ.)

С целью изучения влияния алкильных заместителей в дифениле на УФ-спектр и на поведение в-в при газо-жидкостной распределительной хроматографии синтезирован ряд диметильных производных дифенила (ДПД). ДПД получены в основном конденсацией ариллития с циклогексаноном или метилциклогексаноном с последующими дигидратацией и дегидрогенизацией. Дегидрогенизация проведена при 190—200° при помощи смеси S и Pd/C. ДПД обработаны Na и перекристаллизованы из спирта. Получены следующие ДПД (перечисляются положения $CH_3$-групп, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): 2,2′, —, 19,5—20,2, 1,5752, 0,9906; 3,3′, 150/18, 9—9,5, 1,5946, 0,9993; 4,4′, —, 120,7—121,5, —, —; 2,3′, 135/13,5, —, 1,5810, 0,9933; 2,4′, 137/12,5, —, 1,5826, 0,9924; 3,4′, 153/15, 14,5—14,8, 1,5968, 0,9978; 2,3, 141/14, 41,8—42,3, —, —; 2,4, —, —, 1,5844, 0,9947; 2,5, 140/14,5, —, 1,5819, 0,9931; 2,6, 132/16,5, —5, 1,5745, 0,9907; 3,4, —, 29,2—29,7, 1,6036, 1,0087; 3,5, —, 22,3—22,8, 1,5952, 0,9990. Приведены УФ-спектры синтезированных ДПД. П. Аронович

32397. **Изомеризация *цис*-стильбена, катализируемая селеном. Фицпатрик, Орчин** (Selenium-catalyzed isomerization of *cis*-stilbene. Fitzpatrick J. D., Orchin Milton), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1177—1179 (англ.)

Показано, что *цис*-стильбен (I) изомеризуется при 200—210° в присутствии селена в *транс*-стильбен (II). В отсутствие селена образуется 2—3% **II**. На основании кинетич. исследований авторы предполагают, что в условиях р-ции происходит диссоциация $Se_6 \rightleftarrows 3Se_2$. Изомеризация I в II является гомогенной р-цией псевдо-первого порядка и протекает с образованием π-комплекса между I и $Se_2$ по следующему механизму: $I + Se_2 \rightleftarrows I \cdot Se_2 \rightleftarrows II \cdot Se_2 \rightleftarrows II + Se_2$. В данном случае не может иметь место превращение π-комплекса в σ-комплекс, предложенное для объяснения изомеризации олеиновой к-ты в элаидиновую к-ту (см. РЖХим, 1958, 28640). К 8 *г* I прибавляют при 210° в атмосфере Не 0,024 *г* селена и перемешивают, отбирая через каждые 10 мин. пробы и определяя в них содержание I и II по УФ-спектрам. После 1 часа нагревания смесь содержит 66% II. Приведены данные кинетич. измерений. П. Аронович

32398. **Сопряжение двойной связи с ароматическим ядром. XXXI. О бисаддуктах замещенных стиролов и малеинового ангидрида. Лора-Тамайо, Перес-Оссорио** (Conjugacion de un doble enlace con un nucleo aromatico. XXXI. Sobre los bisaductos de estirenos sustituídos y anhídrido maleico. Lora-Tamayo M., Pérez Ossorio José R.), An. Real. soc. esp. fis. y quím., 1957, **B53**, № 9—10, 641—650 (исп.; рез. англ.)

При конденсации стирола (I) с малеиновым ангидридом (II) получаются два бисаддукта, которым приписано строение эндоэтиленовое (III) и тетралиновое (IV) (см. РЖХим, 1956, 19103). Конденсация анетола (V), *о*-метоксипропенилбензола (VI), пропенилбензола

(**VII**) и *о*-метоксистирола (**VIII**) с **II** приводит каждый раз только к одному бисаддукту. Изучение УФ-спектров этих бисаддуктов показывает, что они имеют строение аналогичное **IV**; содержание в них бисаддуктов строения **III** во всяком случае не превышает 5%. Из α-броманетола (**IX**) и *о*-метокси-(α-промпропенил)-бензола (**X**) с **II** получены моноаддукты, претерпевающие ароматизацию с образование ангидрида 3-метил-7-метоксинафталиндикарбоновой-1,2 к-ты (**XI**) и ангидрида 3-метил-5-метоксинафталиндикарбоновой-1,2 к-ты (**XII**) соответственно. Образование бисаддуктов не проходит через стадию моноаддукта, имеющего строение тетралина. Это видно из того, что специально полученный не по р-ции Дильса — Альдера ангидрид 1,2,3,4-тетрагидронафталиндикарбоновой-1,2 к-ты не конденсируется с **II**. По-видимому, р-ция идет через первоначальный моноаддукт, имеющий строение 1,2,3,9-тетрагидронафталина. Бисаддукты получают нагреванием компонентов в $C_6H_6$ при 100° 35—45 час. в присутствии пикриновой к-ты (**XIII**). Приведены диен, его вес в *г*, вес **II** в *г*, объем $C_6H_6$ в *мл*, вес **XIII** в *г* и выход бисаддукта в %: **I**, 37,5, 75, 50, 5, 46; **V**, 106, 150, 100, 10, 22; **VI**, 40, 57, 40, 4, 52; **VII**, 15, 27, 20, 2, 2,2; **VIII**, 8, 12, 10, 0,85, 15. Бисаддукт из **I** разделяют экстракцией тетрагидрофураном или кипячением с водой, выделяют **III**, т. пл. 268° [из $(CH_3CO)_2O$], и **IV**, т. пл. 203° (из тетрагидрофурана); тетракарбоновая к-та, т. пл. 176° (из воды). Бисаддукт из **V** имеет т. пл. 241—242° (из этилацетата), кипячение его с водой дает деметоксилированную к-ту, т. пл. 265—270° (из воды); ангидрид, т. пл. 287—288°; бис-фенилимид, т. пл. 285—286°. Бисаддукт из **VI**, т. пл. 242—243° (из тетрагидрофурана); бисаддукт из **VII**, т. пл. 235—236° (из этилацетата); бисаддукт из **VIII**, т. пл. 251—253° [из $(CH_3CO)_2O$]; тетракарбоновая к-та, т. пл. 238—239° (из воды). 20 *г* дибромида **V** обрабатывают 70 *мл* 2 н. спирт. KOH при 55° 0,5 часа, выливают в воду и получают **IX**, т. кип. 151—153°/12 *мм*. 40 *г* **VI** в 200 *мл* эфира бромируют при охлаждении 48 *г* брома, получают *о*-метокси-(α,β-дибромпропил)-бензол, т. пл. 55—56°, из которого аналогично **IX** получают **X**, т. кип. 143—144°/15 *мм*. 47 *г* **IX**, 28 *г* **II** и немного гидрохинона кипятят в 150 *мл* толуола 36 час., отгоняют толуол и остаток извлекают петр. эфиром. Получают **XI**, т. пл. 217—218° (из этилацетата); фенилимид, т. пл. 203°. Аналогично получают **XII**, т. пл. 213°. Приведены кривые УФ-спектров бисаддуктов из **I** и **V**—**VIII**. Сообщение XXX см. РЖХим, 1956, 64880.

В. Беликов

**32399. Некоторые метильные производные *п*-кватерфенила. Гилман, Уэйперт** (Some methyl derivatives of *p*-quaterphenyl. Gilman Henry, Weipert Eugene A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2281—2283 (англ.)

С целью использования производных *п*-кватерфенила в качестве сцинтилляторов, применяемых в виде р-ров, синтезированы 2-метил (**Iа**)-, 3-метил (**Iб**)- и 4-метил (**Iв**)-*п*-кватерфенил и 2,2‴-диметил (**IIа**)-, 3,3‴-диметил (**IIб**)- и 4,4‴-диметил (**IIв**)-*п*-кватерфенил. Растворимость **I** и **II** и их тетра- или октагидропроизводных в толуоле повышается параллельно понижению их т-ры плавления. К р-ру 0,04 моля *п*-терфенилил-4-лития (**III**) в 130 *мл* эфира прибавляют р-р 0,042 моля 2-метилциклогексанона (**IVа**) в 60 *мл* $C_6H_6$, кипятят 30 мин., гидролизуют разб. HCl, прибавляют 150 *мл* $C_6H_6$, от верхнего слоя отгоняют р-рители, пока т-ра не достигнет 60°, прибавляют 60 *мл* смеси $ZnCl_2$ + HCl (см. Crawford H. M., Nelson H. B., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 134), кипятят 2 часа, бензольный р-р промывают р-ром $NaHCO_3$, выделяют 4-(*о*-метилциклогексен-1-ил-1)-*п*-терфенил (**Vа**), выход 43%, т. пл. 184—185° (из бзл.-сп.). В тех же условиях р-цией **III** с 3-метил (**IVб**)- и 4-метил (**IVв**)-циклогексаноном получают 4-(*м*-метилциклогексен-1-ил-1)-*п*-терфенил (**Vб**), выход 49%, т. пл. 200° (разл.; из бзл.), и 4-(*п*-метилциклогексен-1-ил-1)-*п*-терфенил (**Vв**), выход 32%, т. пл. 208° (разл.; из бзл. и возгонкой при 200°/0,1 *мм*). 0,01 моля **Vа**, 0,02 моля хлоранила (**VI**) и 50 *мл* ксилола кипятят 12 час., прибавляют 150 *мл* петр. эфира, фильтруют, осадок обрабатывают 50 *мл* горячего этилацетата, фильтруют, фильтраты соединяют, промывают 5%-ным р-ром NaOH и выпаривают досуха, выделяют **Iа**, выход 38,7%, т. пл. 172—173° (из бзл.-сп. и возгонкой при 160°/0,1 *мм*), растворимость в толуоле (РТ) 26 *г/л*. Так же получают **Iб**, выход 62%, т. пл. 245—246° (из бзл.), РТ 3 *г/л*. 0,005 моля **Vв**, 0,01 моля **VI** и 25 *мл* ксилола кипятят 8 час., разбавляют петр. эфиром, из осадка извлекают дигидрохлоранил горячим спиртом, затем извлекают **Iв** толуолом, выход 38%, т. пл. 328—330° (из толуола и возгонкой при 210°/0,01 *мм*), РТ 1,2 *г/л*. К р-ру 0,025 моля 4,4′-дилитийдифенила (**VII**) (получение см. Gilman H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 2327) в 50 *мл* $C_6H_6$ + 50 *мл* эфира прибавляют за 30 мин. р-р 0,051 моля **IVа** в 50 *мл* $C_6H_6$, кипятят 3 часа, гидролизуют разб. HCl и дегидратируют, как описано для **Vа**; выход 4,4′-ди-(*о*-метилциклогексен-1-ил-)-дифенила (**VIIIа**), 18%, т. пл. 108,5—109° (из сп.). В тех же условиях конденсацией **VII** с **IVб** и **IVв** получают 4,4′-ди-(*м*-метилциклогексен-1-ил-1)-дифенил (**VIIIб**), выход 39%, т. пл. 149—150° (из сп.-бзл.), и 4,4′-ди-(4-метилциклогексен-1-ил-1)-дифенил (**VIIIв**), выход 26%, т. пл. 225° (разл.; из бзл.). 0,004 моля **VIII**, 0,016 моля **VI** и 25 *мл* ксилола кипятят 12 час.; выход **IIа** 44%, т. пл. 150—151° (из сп. и возгонкой при 120°/0,01 *мм*), РТ 36 *г/л*; выход **IIб** 24%, т. пл. 214—215° (возгонкой при 210°/0,01 *мм*), РТ 6,3 *г/л*; выход **IIв** 58%, т. пл. 338—340° (из толуола и возгонкой при 210°/0,01 *мм*), РТ 0,2 *г/л*.

П. Аронович

**32400. О взаимодействии арилкарбинолов с соединениями, содержащими подвижные водородные атомы. Гинзбург О. Ф.**, Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, **15**, 95—108

Обзорный доклад. Библ. 45 назв. Ср. также РЖХим, 1957, 65986; 1958, 4631.

**32401. Синтез *п*-ксилола. Котляревский И. Л., Занина А. С.**, Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 9, 1356—1361

*п*-Ксилол (**I**) синтезирован при ароматизации смеси 2,5-диметилгексадиенов (**II**) и 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофурана (**III**) над $MgO/Cr_2O_3/Al_2O_3$ (2 : 18 : 80), которая получена дегидратацией 1,1,4,4-тетраметилбутандиола-1,4 (**IV**). Образующиеся при гидрировании **II** 2,5-диметилгексен (**V**) и 2,5-диметилгексан (**VI**) дают неочищ. **I** с несколько меньшим выходом. 1,1,4,4-тетраметилбутин-2-диол-1,4 (**VII**) получен с выходом 95% (т. кип. 195—200°, т. пл. 90—94°) при перемешивании 30 мин. 15 *г* порошкообразного KOH, 50 *мл* эфира, 8,2 *г* 2-метилбутин-3-ола-2 (т. кип. 100—102°) и 5,8 *г* ацетона с последующим разложением 30 *мл* воды. 200 *г* **VII** гидрируют при 80—4 *атм* и 20° в 170 *мл* спирта над 3 *г* скелетного Ni, выход неочищ. **IV** 100%, т. пл. 75—76°. При перегонке 200 *г* **IV** с 5 *г* 98%-ной $H_3PO_4$ получают смесь **II** и **III** с выходом 92%, т. кип. 102—112°. Пропускание этой смеси над 70 *мл* катализатора при 500° и скорости подачи в-ва 16,8 *г* в 1 час приводит к **I**, выход 66,2%, т. кип. 127—134°/728 *мм*, т. пл. 12,5—13,6°, $n^{20}D$ 1,4955. Так же получают **I** из **V** (500—510°, 15,7 *г/час*) с вы-

ходом 52% и из VI (550°, 8,4 *г/час* на 50 *мл* катализатора) с выходом 57,2%. И. Котляревский

32402. **К вопросу синтеза гербицидов. V. Изучение скорости конденсации фенолятов и хлорфенолятов натрия с натриевой солью хлоруксусной кислоты в водной среде. Экштейн, Цепенько, Гороховский, Собутка, Защинская** (Z zagadnien otrzymywania środków chwastobójczych. V. Badania nad szybkością kondensacji fenolanów i chlorofenolanów sodowych z chlorooctanen sodowym w środowisku wodnym. Eckstein Z., Ciepieńko W., Grochowski E., Sobótka W., Zaszczyńska B.), Przem. chem., 1957, 13, № 7, 390—393 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучалась проводимая в водн. среде р-ция $ClCH_2COONa$ + NaOC=CRCH=CR′CR″=CH → CH=CR″CR′==CHCR=COCH$_2$COONa на примерах (приводятся R, R′, R″): H, H, H; $CH_3$, H, H; Cl, Cl, H; Cl, H, Cl; Cl, Cl, Cl; $CH_3$ Cl, H. Р-ция контролировалась определением содержания $Cl^-$ в смеси. Установлено, что оптимальное время и т-ра р-ции 30—60 мин. и 105—107°. Добавление насыщ. р-ра NaCl увеличивает скорость р-ции и выход продукта. Добавление $MgCl_2$ в случае 2,5-дихлорфенолята Na уменьшает выход продукта. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 15574. Т. Амбруш

32403. **О превращении ксиленолов на алюмосиликатном катализаторе. 1. Превращение 1,3,5-ксиленола. Ворожцов Н. Н. мл., Лисицын В. Н.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1770—1773

При пропускании смеси 4,31 моля 1,3,5-ксиленола (I) и 24,4 моля $C_6H_6$ над алюмосиликатным катализатором при 400° (34 цикла по 3 часа каждый, время контактирования 37,1 сек.) получали: неизмененного $C_6H_6$ 92,3% от загруженного, фенолов 26,1% и нейтр. в-в (НВ) 42,4%. Разгонкой фенолов и исследованием УФ-спектров фракций установлено наличие фенола, *о*-, *м*- (II) и *п*-крезолов. НВ содержат толуол, *м*-, *о*- и *п*-ксилолы, псевдокумол (III) и дурол. При окислении фракции, содержащей III, наряду с тримеллитовой к-той получена 1,3,5-бензолтрикарбоновая к-та, т. пл. 364°; триметиловый эфир, т. пл. 141—144°. Пропусканием 0,29 моля I над тем же катализатором при 350° (2 часа 40 мин., время контактирования 94,7 сек.) получено 49,8% фенолов и 17,2% НВ. Содержание II в фенолах ~ 59,6%. В НВсодержится *м*-ксилол. Р-ция является каталитич., так как I не изменяется при пропускании через кварцевую трубку (т-ра 400°, время контакта 178 сек.). В. Антонов

32404. **Синтез 1,2,4-ксиленола и мезитола. Шуйкин Н. И., Викторова Е. А., Эриванская Л. А., Ан В. В.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 3, 141—143

1,2,4-ксиленол (I) и мезитол (II) синтезированы гидрогенолизом 4-метил-2-диэтиламинометилфенола (III) и 4,6-диметил-2-диэтиламинометилфенола (IV). При получении IV был выделен II, образующийся, по-видимому, путем метилирования I. К р-ру 0,5 моля *п*-крезола в 25 *мл* $CH_3OH$ прибавляют при 60—70° одновременно 44 *г* диэтиламина и 70 *г* 29%-ного водн. р-ра $CH_2O$, перемешивают 3 часа и перегонкой выделяют III, выход 83%, т. кип. 115—116°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5150, $d_4^{20}$ 0,9736. Аналогично из I получают IV с выходом 77%, т. кип. 142—143°, $n^{20}D$ 1,5148, $d_4^{20}$ 0,9682, и II, выход ~ 12%, т. кип. 86.5°/3 *мм*, т. пл. 71—72° (из изопентана). III гидрируют над скелетным Ni при 80 *ат* и 160°; выход I 60%, т. кип. 83—84°/7 *мм*, т. заст. 22—23°; производное оксиуксусной к-ты (ПОУ), т. пл. 141—141,5°. В тех же условиях из IV получают II, выход 84%, т. кип. 95—96°/10 *мм*, т. пл. 71—72°, ПОУ, т. пл. 150,5—151°. П. Аронович

32405. **Пространственный фактор в реакциях электрофильного замещения ароматических углеводородов. Сообщение 2. Назаров И. Н., Семеновский А. В.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1229—1234

В продолжение прошлой работы (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 17781) изучено влияние строения радикала в бензольном ядре на направленность р-ции хлорметилирования (ХМ). В условиях, аналогичных описанным (см. ссылку выше), осуществлено ХМ $C_6H_5R$ (**Iа** R = *н*-$C_3H_7$, **б** R = *н*-$C_4H_9$, **в** R = *изо*-$C_4H_9$, **г** R = *цикло*-$C_6H_{11}$). Установлено, что увеличение длины цепи R нормального строения приводит к росту стерич. препятствий в орто-положении при переходе от $C_6H_5CH_3$ (**Iд**) к **Iа**. При дальнейшем удлинении цепи экранирующее действие *н*-R на орто-положение ароматич. ядра не возрастает после R = *н*-$C_3H_7$. Установлено также, что в р-ции нитрования стерич. воздействие *н*-R не обнаруживается уже после $C_6H_5C_2H_5$ (**Iе**), причем при ХМ для любого I соответствующее кол-во орто-изомера всегда значительно меньше, чем при нитровании. Это объясняется бóльшей по сравнению с $^+CH_2OH$ проникающей способностью катиона $^+NO_2$ в затрудненное орто-положение вследствие его меньшего объема. Состав полученных смесей устанавливался окислением $CrO_3$ в среде $CH_3COOH$, а для продуктов ХМ также окислением разб. $HNO_3$. Для продуктов ХМ найден следующий изомерный состав (приводятся исходный углеводород, содержание в смеси орто-изомера в %; остальное — пара-изомер): **Iа**, 21,5; **Iб**, 21,5; **Iв**, 16; **Iг**, 16; **Iд**, 51,7; **Iе**, 30; *изо*-$C_6H_5C_3H_7$ (**Iж**), 15; *трет*-$C_6H_5C_4H_9$ (**Iз**); то же для мононитропроизводных: **Iа**, 56; **Iб**, 57; **Iд**, 67,5; **Iе**, 55,6; **Iж**, 39,5; **Iз**, 11,8. В смесь 80 *мл* конц. HCl, 20 *г* параформа (II) и 60 *г* **Iа** 25 час. при ~55° пропускают HCl, экстрагируют эфиром и после отгонки **Iа** получают смесь $RC_6H_4CH_2Cl$ (III), где R = *о*- и *п*-*н*-$C_3H_7$, выход 74% (на **Iа**, вошедший в р-цию), т. кип. 94—97°/10 *мм*. В аналогичных условиях получают другие III (приводятся исходный I, выход соответствующего III в %, т. кип. в °С/*мм*): **Iб**, 76, 105—109/7; **Iв**, 65, 107—110/10; **Iг**, 72, 147—151/8. В смесь 40 *г* **Iг**, 10 *г* II, 16,5 *г* $H_3PO_4$, 33 *мл* $CH_3COOH$ и 46 *мл* конц. HCl 25 час. при 75—80° пропускают HCl, выход смеси III 93%, т. кип. 130—133°/3 *мм*. Аналогично из **Iж** выход III 61%, т. кип. 92—94°/8 *мм*. 2,5 *г* смеси III (R = *н*-$CH_3$) (**IIIа**), 15 *г* $CrO_3$, 45 *мл* воды, 45 *мл* $CH_3COOH$ и 15 *мл* конц. $H_2SO_4$ нагревают до начала окисления, по окончании которого кипятят 1 час; выход *п*-$C_6H_4(COOH)_2$ (IV) 67% (идентифицирована в виде диметилового эфира, т. пл. 141—142°), что соответствует 78,5% содержания пара-изомера в смеси. Смесь 70 *мл* 20%-ной $HNO_3$ и 4 *г* **IIIа** нагревают в автоклаве (200°, 1,5 часа), отделяют 2,6 *г* IV, упаривают и получают 0,4 *г* *о*-$C_6H_4(COOH)_2$ (анилид, т. пл. 208—210°), суммарный выход к-т 77%. Аналогично обоими способами окислены другие III. 30 *г* **Iа** нитруют при 25—30° смесью 32 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 25 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,42), выливают в воду, экстрагируют эфиром, выход смеси $RC_6H_4NO_2$ (V) (R = *н*-$CH_3$) (**Vа**) 82%, т. кип. 112—120°/8 *мм*. В аналогичных условиях получают другие V (приводятся исходный I, выход V в %, т. кип. в °С/*мм*): **Iб**, 89, 107—115/4; **Iв**, 94, 100—108/4. Смесь 2 *г* **Vа** окисляют 13 *г* $CrO_3$ в 30 *мл* воды, 30 *мл* $CH_3COOH$ и 10 *мл* конц. $H_2SO_4$, выход *п*-$NO_2C_6H_4COOH$ 39,6%, что соответствует 44% пара-изомера. Аналогично проводят окисление других V. Ю. Волькенштейн

32406. **Синтез и хлорметилирование некоторых эфиров фенола и орто-крезола. Ароян А. А., Татанян С. Г.,** Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, 10, № 4, 283—289 (рез. арм.)

Синтезирован ряд простых эфиров типа: $C_6H_5OCH_2$-$CH_2OR$ (I), *о*-$CH_3C_6H_4OCH_2CH_2OR$ (II), *о*-$CH_3C_6H_4OCH_2$-$CH_2Br$ (III) и *о*-$CH_3C_6H_4OCH_2CH_2Cl$ (**IV**) и изучено их хлорметилирование. Наличие $CH_2CH_2O$-группы в алифатич. части эфиров фенола и *о*-крезола не затрудняет их хлорметилирование, тогда как введение галоида в алифатич. часть затрудняет их хлорметилирование. (РЖХим, 1956, 64874). 100 *мл* спирта, 0,6 моля KOH и 0,5 моля *о*-крезола (V) нагревают до растворения KOH, приливают 1 моль $ClCH_2CH_2Cl$ и кипятят 25—30 час., получают III, выход 45,7%, т. кип. 91—92°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5280, $d_4^{20}$ 1,1085. Кипятят 5 час. 93 *г* $BrCH_2CH_2Br$, 41,7 *г* V и р-р 15 *г* NaOH в 50 *мл* воды, получают **IV**, выход 53,6%, т. кип. 100—104°/7 *мм*. Смесь RONa (из 100 *мл* ROH и 0,3 *г-атома* Na) и 0,2 моля $C_6H_5OCH_2$-$CH_2Br$ нагревают 5—6 час., получают **I**. Приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$: $C_3H_7$, 58,3, 112—113/9, 1,4950, 0,9878; *изо*-$C_3H_7$, 57,2, 107—108/9, 1,4958, 0,9947; $C_4H_9$, 60,1, 122—123/9,5, 1,4930, 0,9857; *изо*-$C_4H_9$, 55,8, 117—118/9,5, 1,4930, 0,9704; *изо*-$C_5H_{11}$, 56,0, 130—131/9,5, 1,4880, 0,9700. Аналогично из RONa и IV получают II (данные те же): $CH_3$, 62,2, 93—94/7, 1,5052, 1,0119; $C_2H_5$, 55,5, 98—99/7, 1,4994, 0,9882; $C_4H_9$, 53,8, 116—117/7, 1,4970, 0,9852; *изо*-$C_4H_9$, 56,7, 110—111/7, 1,4940, 0,9753; *изо*-$C_5H_{11}$, 50,4, 125—126/7, 1,4900, 0,9547. 0,1 моля II, 30 *мл* конц. HCl и 30 *мл* $C_6H_6$ при 0—1° насыщают HCl (газ) и добавляют 8 *мл* 40%-ного $CH_2O$, 40 *мл* HCl и через 2 часа при 20° выделяют 2-$CH_3$-4-$ClCH_2C_6H_3OCH_2CH_2R$ (данные те же): Cl, 62,5, 133—135/8, т. пл. 29—31°; Br, 60,2, 148—149/8, 1,5658, 1,4105; $CH_3O$, 71,5, 135—137/9, 1,5320, 1,1347; $C_2H_5O$, 70,4, 139—140/9, 1,5220, 1,1026; $C_4H_9O$, 72,5, 153—154/7,5, 1,5170, 1,0723; *изо*-$C_4H_9O$, 71,2, 151—153/7,5, 1,5139, 1,0646; *изо*-$C_5H_{11}O$, 69,5, 159—170/7,5, 1,5108, 1,0387. 0,1 моля **I**, 50 *мл* HCl и 30 *мл* $C_6H_6$ насыщают HCl при 0—1°, добавляют 12 *мл* $CH_2O$ и через 3 часа при 20° получают *n*-$ROCH_2CH_2OC_6H_4CH_2Cl$ (данные те же): $C_3H_7$, 71,4, 150—152/9, 1,5230, 1,0915; *изо*-$C_3H_7$, 72,2, 146—148/9, 1,5210, 1,0843; $C_4H_9$, 75,5, 153—155/8, 1,5144, 1,0726; *изо*-$C_4H_9$, 78,3, 142—143/7,5, 1, 5094, 1,0527; *изо*-$C_5H_{11}$, 76,4, 151—152/7, 1,4990, 1,0353.

Н. Беликова

**32407. Некоторые новые производные β,β,β-трихлор-*α,α-бис*-(4-оксифенил)-этана. Тройна, Губачек** (Některé nové deriváty β,β,β-trichlor-*α,α-bis*-(4-hydroxyfenyl) ethanu. Trojna Milan, Hubáček Jaromír), Chem. listy, 1957, **51**, № 4, 752—755 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 4, 1162—1166 (нем.; рез. русск.)

В поисках новых инсектицидов синтезированы в-ва общей ф-лы (4-HO-3-R-5-R′$C_6H_2$)$_2$$CHCCl_3$ (I). Конденсацией 0,604 моля $CCl_3CHO \cdot H_2O$ с 1,211 моля фенола в лед. $CH_3COOH$ (40 *мл*) + конц. $H_2SO_4$ (165 *г*) 2 часа при 20° получают I (R = R′ = H) (**Iа**), выход 92,8%, т. пл. 202° (не испр.) (из $CH_3OH$-бзл., 2 : 3) (Elbs K., J. prakt. Chem., 1893, 47, 44). 0,2 моля **Iа** сульфируют конц. $H_2SO_4$ (270 *г*) при 60° 2 часа, разбавляют водой и получают I (R = H,R′ = $SO_3H$) (**Iб**), выход 71%, т. разл. 134° (из азеотропной HCl), получены также Na и Ba-соли. При нитровании 0,01 моля **Iб** р-ром $NaNO_3$ (0,02 моля) в 25 *мл* воды и конц. $H_2SO_4$ (20 *мл*) 12 час. при 20° получают I (R = $NO_2$, R′ = $SO_3H$) (**Iв**), выход 62%, т. пл. 174° (из разб. HCl), при перегревании взрывается. При нитровании 0,01 моля **Iб** дымящей $HNO_3$ (22 *мл*, *d* 1,52, 2 часа при 0°) отщепляется сульфогруппа и образуется I (R = R′ = $NO_2$) (**Iг**), выход 84%, т. пл. 252° (из лед. $CH_3COOH$). При бромировании 0,01 моля **Iб** в воде (200 *мл*) при 50° получают I (R = R′ = Br) (**Iд**), выход 84,5%, т. пл. 140—141° (из лед. $CH_3COOH$-HCOOH, 3 : 2). При нагревании 0,01 моля I с 12%-ным водн. р-ром NaOH (120 *мл*) 2—2,5 часа на водяной бане отщепляется HCl и получают соответствующие (4-OH-3-R-5-R′-$C_6H_2$)$_2$$C{=}CCl_2$ (II) в виде ди-Na-солей или фенолятов, водн. р-р которых подкисляют HCl (к-той) (далее приводятся исходное в-во, выход II в % и т. пл. в °С): **Iа**, 35, 210 (разл.; из 20%-ного сп.), **Iб**, 72 (соль),—; **Iв**, 80 (соль),—; **Iг**, 73, 234 (не испр., разл.; из этилацетата-*н*-$C_6H_{14}$); **Iд**, 85, 163,5—164,5 (из 40%-ного сп.); I (R = $NO_2$, R′ = H), 92, 127,5—128,5° (из лед. $CH_3COOH$). Путем дегалоидирования 0,01 моля **Iб** в 10 *мл* воды при помощи 10 *г* Fe-порошка и 10 *мл* $CH_3COOH$ (24 часа, ~100°) с последующим подщелачиванием фильтрата $Na_2CO_3$ получают *бис*-Na-соль 4,4′-диоксистильбен-3,3′-дисульфокислоты, выход 54,3%. Все т-ры плавления, кроме отмеченных, исправлены.

J. Kučera

**32408. Реакции ненасыщенных соединений. Часть XIII. Окисление 1,1-диарилолефинов окисью хрома. Хиккинботтом, Мусса** (Reactions of unsaturated compounds. Part XIII. The oxidation of 1 : 1-diarylolefins by chromic oxide. Hickinbottom W. J., Moussa G. E. M.), J. Chem. Soc., 1957, Oct, 4195—4198 (англ.)

В продолжение прошлой работы (см. часть XII, РЖХим, 1956, 35773) окислением (*n*-$RC_6H_4$)$_2$C=$=C(CH_3)_2$ (I) (где всюду **а** R = H, **б** R = $CH_3$, **в** R = Br, **г** R = Cl) и $(C_6H_5)_2C{=}C(CH_3)CH(CH_3)_2$ (II) в $(CH_3CO)_2O$ (III) при помощи $CrO_3$ получены соответствующие 1,2-эпоксипроизводные (**IV—VIII**), наряду с незначительным кол-вом продуктов расщепления; при окислении II получено также небольшое кол-во ненасыщ. альдегида, образовавшегося, по-видимому, в результате окисления α-метиленовой группы. При действии на **IV—VIII** 43%-ной $H_2SO_4$ на холоду лишь **IV** и **V** постепенно превратились в соответствующие гликоли, остальные эпоксипроизводные не изменились даже после 3 дней. При действии на **I** и **II** $CrO_3$ в 65%-ной $H_2SO_4$ происходит окислительное расщепление по двойной связи без каких-либо перегруппировок. Р-ция окисления протекает, по-видимому, через промежуточный продукт присоединения $CrO_3$ к I и II по двойной связи. **Iа—г** синтезированы дегидратированием (*n*-$RC_6H_4$)$_2$$C(OH)CH(CH_3)_2$ (**IXа—г**). **Iа** получен нагреванием **IXа** со фталевым ангидридом (X) (выход **Iа** 50%), с **III** (выход 60%) или при стоянии несколько дней (~ 20°) смеси 40 *г* **IXа**, 50 *г* пиридина и 42 *г* $POCl_3$ с последующим выливанием на лед, экстрагированием эфиром и перегонкой, т. кип. 114°/1,6 *мм*, $n^{23,5}D$ 1,586. **Iб**, т. пл. 50° (из $CH_3OH$), получен насыщением HCl (газом) **IXб** (т. пл. 95°) в эфирном р-ре с последующей обработкой полученного продукта пиридином. Аналогично получено 125 *г* **Iг** (т. кип. 132°/0,2 *мм*, т. пл. 71—72°) из 290 *г* **IXг** (т. пл. 115°), синтезированного из 135 *г* $(CH_3)_2$-$CHCOOC_2H_5$ (**XI**) и 500 *г* *n*-$BrC_6H_4Cl$ и 70 *г* Mg. Из 100 *г* **XI** и *n*-$BrC_6H_4MgBr$ (из 500 *г* *n*-$Br_2C_6H_4$ и 60 *г* Mg) получен неочищ. **IXв**, перегонка которого в вакууме дала **Iв**, выход 52 *г*, т. кип. 174°/0,7 *мм*, т. пл. 97° (из сп.). Кипячение несколько часов 205 *г* $(C_6H_5)_2C$-$(OH)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$ (**XII**) с 600 *г* **X** привело к **II** (94,4 *г*), т. кип. 168—170°/15 *мм*, $n^{15}D$ 1,5740. 15 *г* $CrO_3$ в 80 *мл* **III** добавляли за 30 мин. при охлаждении к 20 *г* **Iа** в 100 *мл* **III**; через 3 часа выливали на 1,5 *л* воды и льда и эфиром экстрагировали 14,4 *г* **IV**, т. кип. 102—112°/0,7 *мм*, т. пл. 64° (из сп.). Аналогично из 20 *г* **Iб** в 100 *мл* **III** (после добавления за 80 мин. 11 *г* $CrO_3$ в 120 *мл* **III** смесь оставляли на 12 час.) получено 13 *г* **V**, т. кип. 139—142°/1,5—1,7 *мм*, т. пл. 58—59° (из сп.). Окислением 15 *г* **Iв** в 150 *мл* **III** 5,2 *г* $CrO_3$ в 80 *мл* **III** получено 10 *г* **VI**, т. кип. 177—178°/1,2 *мм*, т. пл. 94—95° (из сп.). Аналогично из 20 *г* **Iг** получено 6 *г* **VII**, т. кип. 148—150°/0,65 *мм*, т. пл. 57—58°, а из **II** получено **VIII**, т. пл. 93°. **XII** (240 *г*), т. кип. 198—200°/15 *мм*, $n^{17}D$ 1,564, получен из 147,5 *г* $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)COOC_2H_5$ (**XIII**) и $C_6H_5MgBr$ (из

490 г $C_2H_5Br$ и 75 г Mg). **XIII**, т. кип. 188°, $n^{19}D$ 1,4120, синтезирован из $(CH_3)$(*изо*-$C_3H_7$)$C(COOC_2H_5)_2$, т. кип. 142—146°, $n^{20}D$ 1,4023. Г. Крюкова

32409. **Получение гидроперекиси *п*-цимола. I. Оптимальные условия температуры и концентрации катализатора при получении гидроперекиси α,α,*п*-триметилбензила. Алеман, Инфьеста, Гарсия-Блаирси** (Hidroperoxidaction del *p*-cimeno. I. Condiciones óptimas de temperatura y concentración de catalizador en la preparacion del hidroperóxido α — α'-dimetil-bencilo [? *Ред.*] Alemán J., Ynfiesta J. L., Garcia Blairzy C.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, **53**, № 6, 453—460 (исп.; рез. англ.)

Детально изучен процесс окисления *п*-цимола (I) воздухом (1 *мл/мин/г*) в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора до гидроперекиси *п*-цимола (II). В качестве катализатора был испытан нафтенат магния (III). Рассмотрение р-ции показывает, что III, кроме облегчения основного процесса, способствует разложению II для алкокси-радикала. Вследствие этого следует избегать большого времени р-ции и применять малые кол-ва III. Технически приемлемые условия: 0,0—0,05% III и т-ра 90—130°. Оптимальные условия р-ции: 120° без III; в этих условиях за 2 часа получается почти чистая II с выходом 8% от теории в час. В. Беликов

32410. **Окисление *п*-диалкилбензолов. III. Образование моно- и дигидроперекиси из *п*-*втор*-бутилизопропилбензола. Цукуми, Одайра** (Tsutsumi Shigeru, Odaira Yoshinobu), Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1957, **36**, № 362, 535—540 (японск., рез. англ.)

При жидкофазном окислении *п*-*втор*-$C_4H_9C_6H_4CH(CH_3)_2$ при 95° образуются *п*-*втор*-$C_4H_9C_6H_4C(CH_3)_2OOH$ (I), т. кип. 89—90°/0,05 *мм*, и дигидроперекись (II), т. пл. 78—90°; в качестве инициатора применяют $(C_6H_5CO)_2O_2$, I или II. Установлено, что окисление *изо*-$C_3H_7$-группы идет легче, чем окисление *втор*-$C_4H_9$-группы. II при действии $Fe_2(SO_4)_3$, разб. $H_2SO_4$ или $Na_2S_2O_3$, дает соответственно: *п*-диацетилбензол, гидрохинон и *п*-$(CH_3)_2C(OH)C_6H_4C(OH)(CH_3)C_2H_5$. I в тех же условиях дает соответственно: *п*-$CH_3COC_6H_4CH(CH_3)C_2H_5$, *п*-$HOC_6H_4CH(CH_3)C_2H_5$ и *п*-$(CH_3)_2C(OH)C_6H_4CH(CH_3)C_2H_5$ (III). I при р-ции с III дает (*п*-*втор*-$C_4H_9C_6H_4C(CH_3)_2O$—$)_2$, т. кип. $>$ 100°/0,002 *мм*. Строение I и II подтверждено приведенными данными ИК-спектров. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 26755. Т. Амбруш

32411. **Конденсация эфиров фенолов с алифатическими альдегидами. Сообщение VIII. Конденсация 1-метокси-2-этоксибензола (этилгваякола) с формальдегидом. Аркилео, Гарофано** (Condensazioni di eteri fenolici con aldeidi alifatiche. Nota VIII. Condensazione dell 1-metossi-2-etossi-benzolo (etilguaiacolo) con aldeide formica. Arcoleo Antonino, Garofano Torquato), Ann. chimica, 1957, 47, № 10, 1142—1162 (итал.)

При конденсации 1-метокси-2-этоксибензола (I) с избытком $CH_2O$ получается 1,2-4,5-7,8-10,11-13,14-16,17-гекса-(4'-этокси-5'-метоксибенз)-циклооктадекан (II). Окисление II рассчитанным кол-вом $Na_2Cr_2O_7$ приводит к 9,18-дикетопроизводному II (III). Наличие в II и III 18-членного цикла подтверждено сравнением их УФ-спектров с УФ-спектрами аналогичных соединений, описанных в предыдущих сообщениях. Положение этокси- и метоксигрупп в II доказано окислительным расщеплением II с образованием дилактона α,α-диокси-4,5'-диметокси -5,4'- диэтоксидифенилметандикарбоновой-2,2' к-ты (IV) и 2,6-диметокси-3,7-диэтоксиантрахинона (V) и встречным синтезом IV, V и других возможных продуктов окисления II. 3-метокси-4-этокситолуол (VI) с $CH_2O$ дал 2,2'-диметил-4,4'-диметокси-5,5'-диэтоксидифенилметан (VII). При окислении VII вычисленным кол-вом окислителя получается 2,2'-диметил-4,4'-диметокси-5,5'-диэтоксибензофенон (VIII), а при избытке окислителя образуются дилактон α,α-диокси-4,4'-диметокси-5,5'-диэтоксидифенилметандикарбоновой-2,2' к-ты (IX) и 2,7-диметокси-3,6-диэтоксиантрахинон (X). Строение IX подтверждено декарбоксилированием в 4,4'-диметокси-5,5'-диэтоксибензофенон (XI) с последующим восстановлением по Клемменсену в 4,4'-диметокси-5,5'-диэтоксидифенилметан (XII). При восстановлении изованилинового альдегида (XIII) получен 2-метокси-5-метилфенол. Конденсация XV с $CH_2O$ привела к 2,2'-диметил- 4,4' -диэтокси- 5,5' -диметоксидифенилметану (XVI), окисление которого привело к дилактону α,α-диокси-4,4'-диэтокси- 5,5' -диметоксидифенилметандикарбоновой-2,2' к-ты (XVII) и X. При действии на VI $Zn(CN)_2$ и $AlCl_3$ получен 2-метил-4-метокси-5-этоксибензальдегид (XVIII), окисленный в соответствующую к-ту (XIX). Хлорангидрид XIX при конденсации с XV дал 2,2'-диметил-4,5'-диметокси-5,4'-диэтоксибензофенон (XX), окисление которого привело к IV и V. Строение V подтверждено синтезом его из хлорангидрида 3-метокси-4-этоксибензойной к-ты (XXI) и VI; полученный при этом 2-метил-4,5'-диметокси-5,4'-диэтоксибензофенон (XXII) при окислении дал V. В качестве первичного продукта конденсации I с $CH_2O$ выделен 4,5'-диметокси-5,4'-диэтоксидифенилметан (XXIII), что подтверждает принятое для II строение. Строение XXIII подтверждено окислением его в 4,5'-диметокси-5,4'-диэтоксибензофенон (XXIV). К 15,2 *г* I в 35 *мл* лед. $CH_3COOH$ понемногу прибавляют 10 *мл* 40%-ного формалина и затем при охлаждении льдом р-р 5 *мл* 98%-ной $H_2SO_4$ в 15 *мл* лед. $CH_3COOH$, через 2 часа прекращают охлаждение и оставляют на 24 часа. После выливания на лед получают 15 *г* (неочищ.) II, т. кип. 275—280°/$10^{-4}$ *мм*, т. пл. 171—172° (из сп.). К кипящему р-ру 3 *г* II в 25 *мл* лед. $CH_3COOH$ прибавляют р-р 2 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 10 *мл* воды, получают 2,5 *г* III, т. пл. 169—170° (из $CH_3OH$); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 193—194° (из $CH_3COOH$). Кипятят 24 часа 2 *г* амальгированного Zn, 0,3 *г* III и 0,5 *мл* конц. HCl в 15 *мл* лед. $CH_3COOH$, получают 0,25 *г* II. 5 *г* III в 20 *мл* $CH_3COOH$ окисляют $Na_2Cr_2O_7$ в $CH_3COOH$, получают 0,15 *г* V, т, пл. 299—300° (из $CH_3COOH$). Р-р хромовых солей осаждают 20%-ным KOH, фильтрат подкисляют и кипятят, получают 0,25 *г* IV, т. пл. 245—246° (из сп.). К р-ру 8,3 *г* VI в 25 *мл* $CH_3COOH$ при охлаждении льдом прибавляют 2 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 8 *мл* 40%-ного формалина, получают 8 *г* VII, т. пл. 65—66° (из $CH_3OH$). 3,44 *г* VII окисляют $Na_2Cr_2O_7$ в $CH_3COOH$ при кипении, получают VIII, выход 2,9 *г*, т. пл. 141—142° (из $CH_3COOH$). Окисление 3,44 *г* VII избытком $Na_2Cr_2O_7$ в $CH_3COOH$ аналогично II дает 0,1 *г* X, т. пл. 253—254° (из $CH_3COOH$), и 1,8 *г* IX, т. пл. 261—262° (из сп.). Кипятят 1 час 0,1 *г* IX, 3 *мл* хинолина и 0,3 *г* порошка меди, разбавляют $CHCl_3$, промывают к-той, отгоняют $CHCl_3$, остаток кипятят с 2%-ным KOH и получают XI, т. пл. 140—141° (из $CH_3OH$). 0,2 *г* XI восстанавливают по Клемменсену и получают 0,12 *г* XII, т. пл. 67—68° (из сп.). Для доказательства того, что конденсация VI с $CH_2O$ происходит в пара-положение к $CH_3O$-группе, осуществлена конденсация 3-метокси-4-окситолуола (XXV) и VI с $CH_2O$ и $CH_3CHO$. К р-ру 3 *г* VI в 15 *мл* лед. $CH_3COOH$ при охлаждении льдом с солью прибавляют 2 *мл* конц. $H_2SO_4$ и затем 2 *мл* $CH_3CHO$ в 5 *мл* $CH_3COOH$, получают 2,5 *г* 2,2'-диметил-4,4'-диметокси-5,5'-диэтоксидифенилэтана, т. пл. 101° (из сп.). Аналогично из 7 *г* XXV и $CH_2O$ получают 5,35 *г* 2,2'-диметил -4,4' диметокси- 5,5' -диоксидифенилметана

(XXVI), т. пл. 138° (из водн. сп.); диацетильное производное, т. пл. 153—154° (из сп.); 2,2′-диметил-4,5,4′,5′-тетраметоксидифенилметан, т. пл. 124° (из сп.). Этилирование **XXVI** диэтилсульфатом приводит к **VII**. Конденсация 3,45 *г* **XXV** с $CH_3CHO$ аналогично **VI** приводит к 2,2 *г* 2,2′-диметил-4,4′-диметокси-5,5′-диоксидифенилэтана, т. пл. 149—150° (из водн. сп.); диацетильное производное, т. пл. 147—148° (из сп.); 2,2′-диметил-4,5,4′,5′-тетраметоксидифенилэтан, т. пл. 101—102° (из $CH_3OH$). К смеси 150 *г* амальгированного Zn и 80 *мл* конц. HCl прибавляют р-р 15,2 *г* **XIII** в 50 *мл* спирта и 150 *мл* конц. HCl с такой скоростью, чтобы смесь кипела, нагревают еще 30 мин. и извлекают $C_6H_6$ 6,2 *г* **XIV**, т. кип. 78—79°/4 *мм*. Этилированием **XIV** диэтилсульфатом получают **XV**, конденсация которого с $CH_2O$ по методу получения **VII** приводит к **XVI**, т. пл. 71—72° (из $CH_3OH$). При окислении **XVI** аналогично получению **IX** и **X** получают **XVII**, т. пл. 163—164° (из сп.) и **X**. Охлажд. смесь 24 *г* **VI**, 120 *мл* $C_6H_6$ и 36 *г* $Zn(CN)_2$ насыщают HCl, добавляют 45 *г* $AlCl_3$, после окончания р-ции охлаждают и насыщают HCl, получают 9,2 *г* **XVIII**, т. кип. 140°/4 *мм*. Кипятят 10 мин. смесь влажной $Ag_2O$ (из 12 *г* $AgNO_3$), 14 *г* KOH в 200 *мл* дистил. воды и 12 *г* **XVIII** и выделяют 4 *г* **XVIII** и 7,5 *г* **XIX**, т. пл. 183°. Кипятят 8 час. 3 *г* хлорангидрида **XIX** и 3 *г* $AlCl_3$ в 20 *мл* $CS_2$, оставляют на 12 час. и получают 4,5 *г* **XX**, т. пл. 126—127° (из $CH_3OH$). Аналогично из **XXI** и **VI** приготовляют **XXII**, т. пл. 135—136° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 176—177 (из $CH_3COOH$). К 15,2 *г* **I** в 50 *мл* 70%-ной $H_2SO_4$ при охлаждении льдом за 30 мин. прибавляют 3 *мл* 40%-ного формалина. Выделяют 4,75 *г* **I**, 0,67 *г* **II** и 3,2 *г* **XXIII**, т. пл. 175—180°/10⁻⁴ *мм*, т. пл. 68—69° (из $CH_3OH$). Окислением **XXIII** $Na_2Cr_2O_7$ в $CH_3COOH$ получают **XXIV**, т. пл. 125—126° (из $CH_3OH$). Приведены УФ-спектры **II**, **III** и ранее полученных аналогичных продуктов. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 21387.

В. Беликов

**32412. Исправления к статье: Гал, Шимоньи, Токар «Роль галоидоалкоголятов алюминия при восстановлении по Меервейну — Понндофу — Верлею. II. Восстановление α-бромкетонов при помощи смеси изопропилата алюминия и хлоризопропилата алюминия»** (Helyesbítés. Gál György, Simonyi István, Tokár Géza), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 3, 112 (венг.)

К РЖХим, 1956, 61476.

**32413. Химические и биологические опыты с псевдоредуктонами и их производными. Эйлер, Хассельквист** (Chemische und biologische Versuche mit Pseudo-Reduktonen und Derivaten derselben. Euler Hans von, Hasselquist Hans), Arkiv kemi, 1957, 11, № 5, 419—422 (нем.)

Изучены р-ция $C_6H_5COCH(OH)COCOC_6H_5$ (I) с $NH_4OH$ и биологич. активность **I**. При действии 12%-ного р-ра $NH_4OH$ на **I** образуется $NH_4$-соль, которую нагревают 2 часа при ~90°, нейтрализуют HCl (к-та) до pH 4, фильтруют и кипячением с ацетоном извлекают 2-окси-3,5-дифенилпиразин (II), т. пл. 272—273°. **II** не восстанавливает реактив Тильмана. Бромдифенацил, синтезированный ранее (Fritz V., Ber., 1895, 28, 3032), очень медленно восстанавливает реактив Тильмана в щел. р-ре. Приведена кривая УФ-спектра **II**.

П. Аронович

**32414. Синтез 2′-окси-3′ (и 5′)-ацетил-4,4′-диметоксихалконов. Мацуура, Мацуура** (Matsuura Shin, Matsuura Akira), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 3, 330—331 (японск.; рез. англ.)

2′-окси-4,4′-диметоксихалкон (I) реагирует с $CH_3COCl$ по р-ции Фриделя — Крафтса при ~30° с образованием 2′-окси-3′-ацетил-4,4′-диметоксихалкона (II), а при ~15° с образованием 2′-окси-3′-ацетил-4,4′-диметоксихалкона (III). Перегруппировка ацетата **I** по Фрису приводит к образованию **II** независимо от т-ры р-ции. **II** при конденсации с анисовым альдегидом (IV) дает 2′-окси-3′(4-метоксициннамил)-4,4′-диметоксихалкон (V), который получают и при конденсации монометилового эфира 2,4-диацетилрезорцина (VI) (РЖХим, 1954, 35955) с **IV**. Из **III** при конденсации с **IV** получают 2′-окси-4,4′-диметокси-5′-(4-метоксициннамоил)-халкон (VII) РЖХим, 1958, 17925). Из 2,8 *г* **I** и 1 *г* $CH_3COCl$ с 2,5 *г* $AlCl_3$ (вносят в 2 приема) в 40 *мл* нитробензола, после 4 суток стояния при 30° и разложения разб. HCl получают **II**, выход 11,5%, т. пл. 145,5° (из сп.). При 15° получают **III**, выход 9,2%, т. пл. 171,5° (из сп.). Из 5 *г* ацетата **I** в 50 *мл* нитробензола с 4 *г* $AlCl_3$ получают **II**, выход 2%. Из 1 *г* **VI** и 1 *г* **IV** в 10 *мл* спирта с 4 *г* 50%-ного водн. KOH получают **V**, выход 73%, т. пл. 171° (из разб. $CH_3COOH$). Аналогично получают **V** из **II**, выход 53%, а из **III** образуется **VII**, выход 88,2%.

Н. Швецов

**32415. Новые 4,6-диарилсалициловые кислоты. Часть 3. Хансон** (Nouveaux acides 4,6-diarylsalicyliques (3e partie). Hanson G. A.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 11-12, 654—660 (франц.)

Конденсацией 4′-метил-(I), 2-метокси-4′-метил-(II), 4-метокси-4′-метил-(III) и 4-диметиламино-(IV) халконов с $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (V) синтезированы этиловые эфиры 3,5-диарилциклогексен-2-он-1-карбоновых-6 к-т (VI). Ароматизацией последних и последующим омылением эфиров получены 4,6-диарилсалициловые к-ты (VII). К 10 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют 12,5 *г* 2-$CH_3OC_6H_4CHO$ и 12,5 *г* 4-$CH_3C_6H_4COCH_3$ в 50 *мл* спирта и размешивают 30 мин. при 20°, получают **II**, выход 71%, т. кип. 261°/18 *мм*. Аналогично синтезируют **I**, **III** и **IV**. К 5 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют 25 *мл* спирта, 2 *г* **I** и 1,2 *г* **V**, нагревают 30 мин. на водяной бане и разбавляют водой, получают **VI** (арил = 3-*n*-$CH_3C_6H_4$ и 5-$C_6H_5$) (**VIa**), выход 71,7%, т. пл. 102° (из сп.). Аналогично получают следующие **VI** (указаны арил в положениях 3 и 5, выход в %, т. пл. в °C): 4-$CH_3C_6H_4$, 2-$CH_3OC_6H_4$, 49, 104 (из сп.); 4-$CH_3C_6H_4$, 4-$CH_3OC_6H_4$, 62, 157 (из сп.); $C_6H_5$, 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$ (**VIб**), 49, 123—125 (из сп.). К 1,6 *г* **VIa** в 15 *мл* $CS_2$ прибавляют 0,8 *г* $Br_2$ в 10 *мл* $CS_2$, упаривают, обрабатывают при т-ре ~100° небольшим кол-вом пиридина и разбавляют водой, получают этиловый эфир **VII** (4-*n*-$CH_3C_6H_4$, 6-$C_6H_5$) (**VIII**), некристаллизующееся масло. Аналогично получают этиловые эфиры **VII** (4-*n*-$CH_3C_6H_4$, 6-*o*-$CH_3OC_6H_4$), выход 50%, т. пл. 127° (из сп.), и **VII** (4-*n*-$CH_3C_6H_4$, 6-*n*-$CH_3OC_6H_4$). При ароматизации **VIб** получено соединение неустановленного строения. К **VIII** в 15 *мл* спирта прибавляют 1,5 *г* KOH в 25 *мл* воды, кипятят 6 час., разбавляют водой и подкисляют HCl, получают **VII** (4-*n*-$CH_3C_6H_4$, 6-$C_6H_5$) (**VIIa**), выход 65%, т. пл. 208° (разл.; из сп.). Аналогично получают **VII** (4-*n*-$CH_3C_6H_4$, 6-*o*-$CH_3OC_6H_4$) (**VIIб**), выход 81°, т. пл. 192° (разл.; из сп.), и **VII** (4-*n*-$CH_3C_6H_4$, 6-*n*-$CH_3OC_6H_4$) (**VIIв**), выход 32,7%, т. пл. 195° (разл.; из толуола). К 20 *мл* конц. $H_2SO_4$ прибавляют при 20° 2 *г* **VIIa**, оставляют на 30 мин. и обрабатывают льдом, получают 3-*n*-толил-1-оксифлуоренон (IX), выход 64%, т. пл. 162° (из сх. + пиридин). К 0,95 *г* **IX** и 1 *мл* 100%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 30 *мл* $HOCH_2CH_2OH$ прибавляют 1 *г* Na, кипятят 4 часа, разбавляют водой и подкисляют 1 н. HCl; получают 3-*n*-толил-1-оксифлуорен, выход 100%, т. пл. 166° (из 60%-ного сп.). При действии $H_2SO_4$ на **VIIб** и **VIIв** получают продукты их сульфирования. В последнем случае образуется также небольшое кол-во соответствующего флуоренона. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 7909.

А. Травин

**32416. Синтез смешанных ацилоинов. IV. Пространственное влияние ароматических ядер на реакцию**

**йодистого метилмагния с циангидринами ароматических альдегидов.** Кадзи (Kaji Kenji), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 8, 851—854 (японск.; рез. англ.)

*о-*, *м-* и *n*-$BrC_6H_4CHOHCN$ при р-ции с $CH_3MgJ$ (I) образуют соответствующие $BrC_6H_4CHOHCOCH_3$ (II) и $BrC_6H_4CHOHCH_3$ (III) (приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм* последовательно *о-*, *м-* и *n*-II и III): *о*-II, 36,3, 127—131/5, семикарбазон (СК), т. пл. 181°; *м*-II, 31,5 143—145/6 (т. пл. 53—53,6°), СК, т. пл. 194,5; *n*-II, 24, 154—155/9 (т. пл. 61—62°), СК, т. пл. 201,5°; *о*-III, 15,8, 115—120/5, фенилуретан (ФУ), т. пл. 78—79°; *м*-III, 20,8, 125—131/6, СК, и т. пл. 233°; *n*-III, 28,1, 122—124/7. ФУ, т. пл. 101°. Из сравнения с р-циями между I и $C_6H_5CHOHCN$, а также $CH_3OC_6H_4CHOHCN$ (см. сообщение III, РЖХим, 1957, 66059), видно, что атом Br в ароматич. ядре способствует образованию II, но затрудняет образование III. Примерно аналогичные результаты получаются при р-ции I с циангидридами фурфурола и тиофенальдегида-2, выделены 2-$CH_3COCHOHC_4H_3O$, выход 20,6%, т. кип. 91—92°/9 *мм*; СК т. пл. 187°, и 2-$CH_3CHOHC_4H_3O$, выход 12,6%, т. кип. 62—66°/10 *мм* (СК $CH_3COC_4H_3O$, т. пл. 149,5°), а также 2-$CH_3COCHOHC_4H_3S$, выход 11,3%, т. кип. 110—111°/7 *мм*; СК, т. пл. 180°, и 2-$CH_3CHOHC_5H_3O$, выход 33,9%, т. кип. 80—83°/7 *мм* (СК $CH_3COC_4H_3S$, т. пл. 190—191°).

В. Скородумов

32417. **Расщепление на антиподы и реакции третичных спиртов: две дизамещенные гликолевые кислоты и соответствующие дизамещенные гликоли.** Дейвис, Эбейд, Кеньон (The resolution and reactions of tertiary alcohols: two disubstituted glycollic acids and the corresponding disubstiuted glycols. Davies Alwyn G., Ebeid F. M., Kenyon J.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3154—3157 (англ.)

Из 4-метоксибензиловой к-ты (**Ia**) и бензилметилгликолевой к-ты (Iб) получены оптически активные гликоли *n*-$CH_3OC_6H_4C(C_6H_5)(OH)(CH_2OH$ (**IIa**) и $C_6H_5CH_2$-$C(CH_3)(OH)CH_2OH$ (**IIб**) двумя путями: 1) расщеплением *dl*-I на антиподы через алкалоидные соли с последующим восстановлением $LiAlH_4$ до **II**, или 2) восстановлением *dl*-I до *dl*-**II** с последующим расщеплением через алкалоидные соли кислых фталатов. Получение одинакового вращения в обоих случаях подтверждает оптич. чистоту гликолей **II** и показывает, что нет никаких спец. трудностей для расщепления третичных спиртов. Действием $KBrO_3$ на 4-метоксибензоин получена **Ia**, выход 92,5%, т. пл. 148—149°. Ее этиловый эфир (30 *г*), т. кип. 170—172°/0,5 *мм*, при действии 2,5 *г* $LiAlH_4$ в эфире дал **IIa**, выход 91,7%. т. пл. 101—102° (из лигр.) (при получении **IIa** восстановлением $LiAlH_4$ **Ia** выход составляет 75%). 50 *г* IIa, 35 *г* фталевого ангидрида, 100 *г* пиридина нагревали 3 часа при 60—65°; после добавления равного объема ацетона, подкисления разб. HCl, выливания на лед, кристаллизации из $C_6H_6$ получено 74 *г* кислого фталата IIa (IIIa), т. пл. 141—142°. Аналогично из 40 *г* IIб, [т. пл. 55—56° (из циклогексана), получен из циангидрина бензилметилкетона, т. кип. 108—110°/0,05 *мм*, с последующим омылением до **Iб**, т. пл. 97—99°, восстановленной $LiAlH_4$] и 50 *г* 3-нитрофталевого ангидрида в 65 *г* пиридина (0,5 часа при 50°) получено 70 *г* кислого 3-нитрофталата **IIб′**(**IIIб**), т. пл. 171—173°. Из р-ра 80 *г* **IIIa**, 80 *г* бруцина в 160 *мл* ацетона через ~24 часа выпадает 88 *г* осадка (А), который после 2 перекристаллизаций из ацетона дал 50 *г* чистой бруциновой соли (+)-**IIIa**, т. пл. 74—75°. Из нее разложением HCl получено 24,6 *г* (+)-**IIIa**, т. пл. 136—137° (из бзл.), $[\alpha]^{19}D$ +6,31°, $[\alpha]^{19}_{5461}$ +8,30° (*c* 5,145; пиридин), $[\alpha]^{19}D$ —2,83°, $[\alpha]^{19}_{5461}$ —3,10° (*c* 5,305; $CH_3COOH$). Из фильтрата после отделения осадка А подкислением HCl выделен (—)-**IIIa**, очищ. от примеси менее растворимого *dl*-**IIIa** перекристаллизацией из $C_6H_6$. 4 *г* (+)-**IIIa** растворены при нагревании в 8 *мл* 3 н. NaOH, получено 2,1 *г* (+)-**IIa**, т. пл. 101—102° (из эф.+ лигр.), $[\alpha]^{17}D$ +20,3°, $[\alpha]^{17}_{5461}$ +24,9° (*c* 4,315; пиридин). Из (—)-**IIIa** получен соответственно (—)-**IIa**. Аналогично проведено расщепление **IIIб** стрихнином, получены (+)- и (—)-**IIб**, т. пл. 67—68°, $[\alpha]D$ +23,8°, —23,3°, $[\alpha]_{5790}$ +27,8°, —26,9°, $[\alpha]_{5461}$ +29,4°, —28,7° (*c* 3,140; 3,053; вода). Из р-ра 70 *г* *dl*-**Ia**, 90 *г* цинхонина в 300 *мл* ацетона через 2 часа выпал осадок, он после 8 перекристаллизаций из спирта разложен HCl, получено 16 *г* (+)-**Ia**, т. пл. 148—149° (из бзл.), $[\alpha]^{19}D$ +1,2°, $[\alpha]^{19}_{5461}$ +1,7° (*c* 5,76; диоксан); из фильтрата к-той выделена нечистая (—)-**Ia**. 1,8 *г* последней с 2,75 *г* бруцина в 6 *мл* ацетона дали бруциновую соль (—)-**Ia** (т. пл. 195—198°), из которой разложением HCl получена (—)-**Ia**, т. пл. 147—148° (из бзл.), $[\alpha]^{18}D$ —1,2°, $[\alpha]^{18}_{5461}$ —1,35° (*c* 2,52; диоксан). 10 *г* (+)-**Ia** восстановлены 3,3 *г* $LiAlH_4$ в эфире, получено 7 *г* (—)-**IIa**, т-ра плавления и [α] которого совпадают с полученным через *dl*-**IIIa**. Аналогично проведено расщепление **Iб** (60 *г*) бруцином (132 *г*) в ацетоне (270 *мл*), получены 24,2 *г* (+)-**Iб**, т. пл. 118—119,5°, $[\alpha]D$ +17,0°, $[\alpha]_{5461}$ +20,1° (*c* 5,595; диоксан), и из фильтрата 12,6 *г* (—)-**Iб**. Восстановление (+)-**Iб** $LiAlH_4$ дало (+)-**IIб**.

В. Потапов

32418. **Окисление галловой кислоты и ее эфиров до аконитовой кислоты.** Робертс, Расселл (Oxidation of gallic acid and gallic acid esters to aconitic acid. Roberts E. A. H., Russell G. R.), Chemistry and Industry, 1957, № 49, 1598—1599 (англ.)

При окислении галловой к-ты и галлата (—)-эпигаллокатехина щел. $H_2O_2$ наряду со щавелевой, малоновой и янтарной к-тами получается аконитовая к-та (I), т. пл. 195°. Р-цию проводят по модифицированному методу (NaOH вместо KOH), предложенному для расщепления пурпурогаллина (Haworth, Hobson, J. Chem. Soc., 1951, 561). Разделение I и янтарной к-ты при помощи хроматографии на бумаге не удается. Сходные результаты получены при окислении галлата теофлавина (эфирный экстракт из черного чая).

В. Скородумов

32419. **Вещества, действующие на центральную нервную систему. Сообщение 1. Производные этилфенилмалоновой кислоты.** Фуско, Теста (Sostanze attive sul sistema nervoso centrale. Nota 1 — Derivati dell'acido etil-fenilmalonico. Fusco R., Testa E.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 10, 823—835 (итал.; рез. англ.)

Для исследования действия на центральную нервную систему синтезирован структурный аналог α,α-дизамещ. глутаримидов 5-этил-5-фенилтетрагидро-1,3-оксазиндион-2,4 (I). При омылении диэтилового эфира (II) этилфенилмалоновой к-ты (III) получена смесь III, моноэтилового эфира III (IV) и этилового эфира α-фенилмасляной к-ты (V). III получается с хорошим выходом при омылении 5-этил-5-фенилбарбитуровой к-ты (VI). Хлорангидрид IV (VII) переведен в амид IV (VIII), последний при омылении дал моноамид III (IX), однако попытки циклизации его не увенчались успехом. При восстановлении VII $NaBH_4$ получен этиловый эфир (X) DL-α-этилтроповой к-ты (XI). Попытки получения XI окислением 2-этил-2-фенилпропандиола-1,3 или его моноацетильного производного $KMnO_4$ не удались. XI расщеплена на право-(XIa) и лево-(XIб) вращающие антиподы. Карбаминовый эфир XI (XII) через хлорангидрид переводят в I. Эта р-ция осуществлена также с **XIa** и **XIб**, причем происходит обращение знака вращения и из **XIa** получается лево-(Ia), а из XIб право-(Iб)-вращающий изомер I. При действии на I $C_4H_9Br$ получено N-*н*-бутильное производное I (XIII). Ацетильное

производное XI через хлорангидрид и амид переведено в α-этил-α-фенил-β-оксипропионамид (XIV); аналогичная р-ция проведена исходя из XIa, обращения знака при этом не происходит. К р-ру 125 *г* KOH в 1430 *мл* 89%-ного спирта и 690 *мл* воды прибавляют 411 *г* II, оставляют на 100 час. при 20°, нейтрализуют до pH 7, отгоняют спирт, разбавляют водой, подщелачивают и извлекают эфиром. Из эфирного р-ра получают 35 *г* V и 41 *г* II. Водн. р-р подкисляют, извлекают эфиром, эфир отгоняют, из остатка извлекают петр. эфиром 15 *г* α-фенилмасляной к-ты (XV) и HCl (к-та) из содового р-ра высаживают 202 *г* IV, т. пл. 94—96°; в маточном р-ре содержится 20 *г* III. Кипятят 30 мин. р-р 20 *г* VI в 240 *мл* 30%-ного NaOH и при 10° подкисляют $CH_3COOH$, получают 7,5 *г* III, т. пл. 153—155° (разл.), диамид, т. пл. 224—228° (из водн. сп.). Кипятят 2 часа р-р 32 *г* IV в 25 *мл* $SOCl_2$, получают 27 *г* VII, т. пл. 39—40°, т. кип. 133—135°/2,5 *мм*. При пропускании $NH_3$ в р-р 23 *г* VII в 130 *мл* эфира получают 17 *г* VIII, т. пл. 78—79°. Кипятят 150 мин. 23 *г* VIII с р-ром 15 *г* Na в 200 *мл* абс. спирта, получают 4 *г* IX, т. пл. 117—119°. К р-ру 15 *г* $NaBH_4$ в 150 *мл* диоксана прибавляют р-р 68 *г* VII в 300 *мл* диоксана, кипятят 150 мин., разлагают ледяной водой при т-ре $< 25°$ и выделяют 39 *г* X, т. кип. 140—145°/2—3 *мм*, карбамат, т. пл. 83—85°. Кипятят 6 час. р-р 120 *г* X в 2 *л* 10%-ного NaOH, извлекают эфиром при 10°, подкисляют, вновь извлекают эфиром, второй экстракт упаривают и обрабатывают петр. эфиром. Получают 21 *г* XV и 75 *г* XI, т. пл. 94—96° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 70 *г* XI и 116,8 *г* основания хинина в 290 *мл* абс. спирта прибавляют 290 *мл* воды и через 24 часа отфильтровывают хининовую соль XIa, которую перекристаллизовывают из 580 *мл* 50%-ного спирта, выход 68 *г*, т. пл. 133—134°, $[\alpha]^{20}D$ −135,7° (*c* 2,1; сп.). Обработка соли р-ром NaOH дает 19 *г* XIa, т. пл. 80—81°, $[\alpha]^{20}D$ +11,50° (*c* 2; сп.). Фильтрат от хининовой соли XIa упаривают досуха, остаток обрабатывают 50%-ным NaOH и извлекают эфиром, эфир отгоняют, остаток растворяют в воде, р-р охлаждают и выпавшее масло кристаллизуют из $C_6H_6$-петр. эф. Получают 5,8 *г* XIб, т. пл. 80—81°, $[\alpha]^{20}D$ −11,2° (*c* 2; сп.) (по ИК-спектру содержит примесь XI). Из водн. р-ра выделяют еще 23 *г* XIб, содержащего по меньшей мере 10% XIa. К р-ру 30 *г* XI в 100 *мл* безводн. $CHCl_3$ при 0° прибавляют 17,55 *г* NaOCN и пропускают 3 часа ток безводн. HCl, причем т-ру доводят до ~20°. Через 30 мин. разбавляют вдвое $CHCl_3$, промывают и получают 31 *г* XII, т. пл. 169—170° (из очень разб. сп.). Кипятят 1 час 33 *г* XII и 50 *мл* $SOCl_2$, упаривают, остаток прибавляют при т-ре $< 45°$ к 150 *мл* безводн. пиридина и через 45 мин. выливают на лед, фильтруют, растворяют в эфире и получают 16 *г* I, т. пл. 130—132° и еще 5 *г* неочищ. I. Аналогично из XIa получают Ia, т. пл. 99—100°, $[\alpha]^{20}D$ −152,5° (*c* 4; сп.), и из XIб получают Iб, т. кип. 185—190°/2 *мм*, т. пл. 99—100°, $[\alpha]^{20}D$ +154,9° (*c* 0,5; сп.). XI ацетилируют $(CH_3CO)_2O$, получают ацетильное производное XI, т. кип. 230—234°/3—5 *мм*, т. пл. 72—73°, которое при обработке $SOCl_2$ дало хлорангидрид, т. кип. 132—134°/3 *мм*, т. пл. 34—36°. Последний переведен в амид ацетильного производного XI (XVI), т. пл. 90—92°. Аналогично из 9,7 *г* ацетильного производного XIa получают 8,35 *г* хлорангидрида (т. кип. 150—155°/1,5 *мм*), из которого приготовляют 7 *г* правовращающего изомера XVI, т. пл. 76—77°,$[\alpha]^{20}D$ +28,9° (*c* 2,1%; абс. сп.). 5 *г* XVI кипятят 30 мин. с р-ром 5 *г* KOH в 100 *мл* 50%-ного спирта, получают 3,5 *г* XIV, т. пл. 82—84° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично получают правовращающий изомер XIV, т. кип. 170—175°/0,5 *мм*, $[\alpha]^{20}D$ +22,4° (*c* 0,85; абс. сп.). При действии на XIV NaOCN и HCl получается карбамат, который не удается очистить. Кипятят 5 час. смесь 5 *г* I, 50 *мл* безводн. ацетона 2,55 *г* $K_2CO_3$ и 3,8 *г* $C_4H_9Br$, фильтруют, упаривают и получают 2,7 *г* XIII, т. кип. 125—130°/1—1,5 *мм*.

В. Белиц[кий]

32420. **О фенилпропаргилиденмалоновой кислоте и соответствующих ей α-пиронах.** Кастаньер, Паскуаль (Acerca del acido fenilpropargilidenmalonico y las α-pironas con el relacionades. Castañer Juan, Pascual José), An Real soc. esp. fis. y quím., 1957, B53, № 9-10, 651—658 (исп.; рез. англ.)

При конденсации фенилпропаргилового альдегида (I) с малоновой к-той получается не 6-фенил-α-пиронкарбоновая-3 к-та (II) (см. Kalff J., Rec. trav. chim., 1927, 46, 594), а фенилпропаргилиденмалоновая к-та (III). Строение III доказано следующим путем. При гидрировании III получается γ-фенилпропилмалоновая к-та (IV), которая при декарбоксилировании дала δ-фенилвалериановую к-ту (V). Метилирование III $CH_2N_2$ приводит к диметиловому эфиру III (VI), который получается по Клайзену (Ber., 1903, 36, 3664) конденсацией I с $CH_2(COOCH_3)_2$. Однако при действии HCl в спирте происходит циклизация III и образуется этиловый эфир II (VII). Метиловый эфир II (VIII) получается при действии $H_2SO_4$ на VI. VII получен также при конденсации ацетофенона (IX) с диэтиловым эфиром этоксиметиленмалоновой к-ты (X). Циклизация III при помощи $H_2SO_4$ или нагревание гидрохлорида III дают II. При взаимодействии этилового эфира бензоилуксусной к-ты (XI) с X сразу наступает циклизация и образуется диэтиловый эфир 6-фенил-α-пирондикарбоновой-3,5 к-ты (XII). При декарбоксилировании II, VII, VIII и XII получается 6-фенил-α-пирон (XIII). При попытке конденсации оксиметиленмалонового эфира (XIV) с IX или XI происходит самоконденсация XIV с образованием триэтилового эфира бензолтрикарбоновой-1,3,5 к-ты (XV). 10,5 *г* I и 9 *г* $CH_2(COOH)_2$ в 60 *мл* $CH_3COOH$ оставляют на 100 час. при 20°, получают 3,1 *г* III. При нагревании 9 час. на водяной бане 25 *г* I, 20 *г* $CH_2(COOH)_2$ и 12 *г* $CH_3COOH$ получают 27 *г* III, который плавится при 180°, застывает при дальнейшем нагревании и вновь плавится при 218° (из водн. сп.). 5 *г* III гидрируют над 5%-ной $PtO_2$ в 50 *мл* абс. спирта, получают IV, т. пл. 97° (из бзл.), нагревание которой 10 мин. при 200°/20 *мм* дает V, т. пл. 59° (из эф.). 2 *г* III обрабатывают эфирным р-ром $CH_2N_2$ и получают 1,5 *г* VI, т. кип. 115°/0,05—0,01 *мм*, т. пл. 44—46°. III растворяют в конц. $H_2SO_4$ и через 12 час. разбавлением получают II, т. пл. 168—169° (из бзл.-эф.). 2 *г* III кипятят 3,5 часа с 50 *мл* конц. HCl и 45 *мл* диоксана, получают 2 *г* III · HCl, т. пл. 168—169°; после расплавления этого продукта получается II. 5 *г* III кипятят 3 часа с 135 *мл* конц. HCl и 100 *мл* спирта, получают 4,2 *г* VII, т. кип. 180—200°/0,01 *мм*, т. пл. 105—106° (из эф.). 1 *мл* пиперидина прибавляют при 0° к смеси 6 *г* $CH_2(COOCH_3)_2$ и 6 *г* I, выдерживают смесь во льду 4—5 час. и 2 дня при 20°, получают 7 *г* VI; обработка VI конц. $H_2SO_4$ дает VIII. Приготовляют $C_2H_5MgBr$ из 22 *г* $C_2H_5Br$, 4,86 *г* Mg, 102 *мл* $C_6H_6$ и 36 *мл* эфира. Полученный охлажд. льдом р-р понемногу прибавляют к охлажд. р-ру 24 *г* IX в 66 *мл* $C_6H_6$. Полученную реакционную смесь в свою очередь понемногу прибавляют к р-ру 43,2 *г* X в 66 *мл* $C_6H_6$, кипятят 1,5 часа, подкисляют 2 н. $H_2SO_4$ и получают 15 *г* VII. IX конденсируется с X также в присутствии NaOH или этилата триметилбензиламмония, но с худшими выходами. Омыление VII 10%-ным KOH дает II с выходом 34%. При метилировании II $CH_2N_2$ с колич. выходом получают VIII, т. пл. 109° (из эф.). При кипячении II с $H_2SO_4$ 4 часа получается XIII. 38,4 *г* XI конденсируют с X аналогично IX и получают с выходом 65% XII, т. пл. 91—93° (из эф.). Кипячение VII, VIII или XII с водо-

спирт. HCl приводит к XIII, т. пл. 66—68° (из эф.). При конденсации XIV с IX или XI в присутствии NaOH или этилата триметилбензиламмония получается XV, т. пл. 135—136°. В. Беликов

32421. **Исследование реакции бензоилазида с галоидмагнийорганическими соединениями.** Починок В. Я., Помпа В. П. (Дослiдження реакцiї бензоїлазиду з галоїдмагнiйорганiчними сполуками. Починок В. Я., Помпа В. П.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 129—132 (укр.; рез. русск.)

При р-ции $C_6H_5CON_3$ (I) с RMgX (II) образуются $RCOC_6H_5$ (III), где R = $CH_3$ (IIIа), $C_2H_5$ (IIIб), $C_3H_7$ (IIIв), $C_4H_9$ (IIIг), *изо*-$C_3H_7$ (IIIд), и 1—3% $C_6H_5CONH_2$ (IV). В случае II (R = *изо*-$C_3H_7$, X = Br) (IIа) выход IV резко повышается, но IIIд не получается. Образования $C_6H_5CONHN = NR$ (ср. Bertho A., J. prakt. Chem., 1927, 116 (2), 101), не наблюдается. К р-ру II из 4 *г* Mg и 19 *г* $CH_3J$ при охлаждении по каплям прибавляют 8 *г* I в 50 *мл* эфира, кипятят 1 час, обычным путем выделяют 0,1 *г* IV и **IIIа**, выход 48%. Аналогично получают III (приводятся кол-ва I, II и Mg в *г*, в-во, выход в %): 8, 14, 3,5, **IIIб**, 48; 3,4, 8, 1,6, **IIIв**, 41; 4, 8, 1,6, IIIг, 81. Из 8 *г* I, 16 *г* IIа и 3,2 *г* Mg выделяют IV с выходом 60%. В. Скородумов

32422. **Получение α-этил-*м*-нитрокоричной кислоты.** Свирская, Ланге (Otrzymywanie kwasu alfa-etylo-*m*-nitrocynamonowego. Swirska A., Lange J.), Przem. chem., 1956, 12, № 5, 288—290 (польск.; рез. русск., англ.)

Описан синтез *м*-$NO_2C_6H_4CH=C(C_2H_5)COOH$ (I) по р-ции Перкина конденсацией *м*-нитробензальдегида (II) с $C_3H_7COONa$ (III) и $(C_3H_7CO)_2O$ при 120—140°, выход 76,5—81%, т. пл. 140—141°. При конденсации II с III и $(CH_3CO)_2O$ при 140° образуется нитрокоричная к-та (выход 95%, т пл. 197—198°), при 95° получен I, выход 18%. В р-р 0,1 моля II в 0,2 моля метилпропилкетона пропускают сухой HCl (0,05 моля), встряхивают 24 часа, промывают водой, получают *м*-$NO_2C_6H_4$-$CH=C(C_2H_5)COCH_3$ (IV), выход 65%, т. кип. 163—165°/3 *мм*, 180—182°/8 *мм*, 205—207°/12 *мм*, т. пл. 72—73°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 238—240°. Р-р 0,1 моля IV в 200 *мл* спирта обрабатывают р-ром NaClO при 20°, подкисляют и получают I, выход 80%, т. пл. 139—140° (из сп.). Подобным же образом из II и метилэтилкетона получена α-метил-*м*-нитрокоричная к-та, выход 60%, т. пл. 198—200°. С Войткевич

32423. Реакции **2,4-динитрофторбензола, особенно с** ароматическими **аминосоединениями. 4. Испытание** 2,4-динитрофенильных **соединений на чистоту.** Брейнигер, Шпангенберг (Umsetzungen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol, insbesondere mit aromatischen Aminoverbindungen. 4. Reinheitsprüfung von 2,4-Dinitrophenylverbindungen. Bräuniger H., Spangenberg K.), Pharmazie, 1957, 12, № 8, 491—494 (нем.)

Разработан способ хроматографирования на бумаге различных 2,4-динитрофенильных соединений (ДНФ — соединения). Применение фильтров, содержащих ~ 50% $HCONH_2$, и проявление смесью $CHCl_3$ и $C_6H_6$ (1 : 1) оказалось пригодным только для ДНФ-сульфамидов. Приведены сульфамидный остаток в ДНФ-сульфамидах и величина *R* : сульфанилмочевина (I), 0,15; сульфанилгуанидин (II), 0,2; N′-ацетилсульфаниламид (III), 0,45; сульфаниламидодиметилпиримидин (IV), 0,59; сульфаниламид (V), 0,885 сульфанилтиомочевина (VI), 1,0; этиловый эфир *п*-аминобензойной к-ты (VII), 1,0. Более широкое применение имела бумага, ацетилированная смесью 10 ч. $(CH_3CO)_2O$ и 16 ч. $C_5H_5N$ (48 час., 20°), и проявление 80%-ным $CH_3OH$. Получены ДНФ-амины; приведены соответствующий амин и величина $R_f$: фенилендиамин, 0,225; II, 0,40; VI, 0,40; сульфаниламидометилтиазол, 0,41; бензиламин, 0,425; аминометилбензолсульфонамид, 0,465; I, 0,47; V, 0,47; α-нафтиламин, 0,49; фенилэтиламин, 0,50; VII, 0,51; анилин, 0,52; изопропилсульфанилмочевина, 0,55; сульфаниламидометилизоксазол, 0,55; III, 0,56; изопропиламин, 0,625; IV, 0,635; диизобутиламин, 0,68; *п*-аминосалициловая к-та, 0,69; фениловый эфир ДНФ-салициловой к-ты, 0,51; 2,4-динитроанизол, 0,625; 2,4-динитрофторбензол, 0,69; 2,4-динитрофенол, 0,71. Также предложен способ колич. определения $NO_2$-групп путем восстановления 30—60 *мг* в-ва в лед. $CH_3COOH$ 0,1 н. р-ром $SnCl_2$ с обратным титрованием 0,1 н. р-ром $J_2$. Сообщение 3 см. РЖХим, 1958, 21408. А. Берлин

32424. **2,4-динитрохлорбензол.** Хирве, Мерчант (2:4-dinitrochlorobenzene. Hirwe S. N., Merchant J. R.), Current Sci., 1957, 26, № 10, 318—319 (англ.)

2,4-динитрохлорбензол получают по упрощенному способу постепенным прибавлением 156 *г* $NaNO_3$ к 56 *г* $C_6H_5Cl$ в 200 *мл* конц. $H_2SO_4$ при < 50° и нагреванием ~ 6 час. при 95°, выливают на лед и промывают водой, выход 98 *г*, т. пл. 51°. В. Скородумов

32425. **Восстановление гидразингидратом в присутствии скелетного Ni-катализатора. II. Восстановление ароматических нитросоединений в промежуточные продукты.** Ферст, Мур (Reductions with hudrazine hydrate catalyzed by Raney nickel. II. Aromatic nitro compounds to intermediate products. Furst Arthur, Moore Richard E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5492—5493 (англ.)

Восстановление ароматич. нитросоединений $N_2H_4 \cdot H_2O$ (I) в спирте и в присутствии скелетного Ni (II) приводит в зависимости от конц-ии I к различным продуктам р-ции: при малых конц-иях I — к аминам, при более высоких — к промежуточным азокси- и гидразосоединениям. Азобензол (III) не был выделен, так как скорость восстановления азо- в гидразосоединения намного выше скорости образования азо- из нитросоединений. $C_6H_5NO$ (IV) восстанавливается в $C_6H_5NH_2$ (V) при действии одного I, возможно, через промежуточный фенилтриазин. 0,18 моля 100%-ного I и 0,081 моля $C_6H_5NO_2$ (VI) в 15 *мл* спирта хорошо встряхивали сначала с небольшим кол-вом II при 35°, затем с добавочным кол-вом II, через 1—3 часа добавили воду и отфильтровали гидразобензол (VII), выход 75%, т. пл. 125—127° (из сп.). Аналогично получен VII с выходом 90% (время р-ции 15 мин.) из азоксибензола (VIII) и с выходом 100% (10 мин.) из III. Аналогично из 0,081 моля VI и 0,18 моля I в 5 *мл* спирта в присутствии II (~ 35°) с последующим добавлением воды и помещением в охладительную смесь получен VIII, выход 65%, т. пл. 35—36° (из сп.). В тех же условиях из 0,073 моля *о*- или *п*-$NO_2C_6H_4CH_3$ и 0,18 моля I в 25—30 *мл* спирта в присутствии II (0°, 12 час.) получены соответственно 2,2′-диметил-VIII, выход 39%, т. пл. 57,5—58,5° (из разб. сп.), и 4,4′-диметил-VIII, выход 42%, т. пл. 70—71° (из разб. сп.). 9,3 ммоля IV в 25 *мл* спирта обрабатывают 0,5 моля I, упаривают до ~ 2 *мл*, добавляют воду и экстрагируют эфиром; эфир отгоняют, к остатку добавляют 1,5 *мл* конц. HCl и получают 95% V · HCl, т. пл. 196—198° (из сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1954, 25226.

Г. Крюкова

32426. **Разложение дифенохинон-(4,4′)-*бис*-диметилиммония в водной среде.** Ганоусек, Матрка (Rozklad difenochinon-(4,4′-*bis*-dimethylimonia ve vodném prostředí. Hanousek Vítězslav, Matrka Miroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 2, 341—348 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1464—1472 (нем.; рез. русск.)

**Изучалось самопроизвольное разложение сульфата дифенхинон-(4,4′)-*бис*-диметилиммония (I) в кислой**

и щел. среде. В обоих случаях р-р I после стояния (48 час.) и подщелачивания кислого р-ра фильтровался; в фильтрате обнаружен $CH_2O$. Осадок обрабатывался $n$-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в $C_5H_5N$, после чего был выделен $nn'$-$[C_6H_4N(CH_3)_2]$ (II) и смесь в-в, из которой хроматографией на $Al_2O_3$ выделены $n,n'$-$(CH_3)_2NC_6H_4$-$C_6H_4N(CH_3)SO_2C_6H_5CH_3$ (III) и $n,n'$-$[C_6H_4N(CH_3)SO_2$-$C_6H_4CH_3]_2$ (IV). Выходы $CH_2O$, II, III и IV (III и IV на нетозилированные продукты) в % соответственно в кислой среде: 50,5, 32,5, 14,0, 12,0; в щел. среде: 37,5, 44,0, 8,5, 6,0. На основании полученных результатов, а также значений окислительно-восстановительных потенциалов N-метил- и N,N-диметилбензидина, II, $n,n'$-$(C_6H_4NHCH_3)_2$ (V) и $n,n'$-$(CH_3)_2NC_6H_4C_6H_4NHCH_3$ (VI), которые равны соответственно 0,92, 0,90, 0,87, 0,86, 0,86 *в* и которые определялись потенциометрич. титрованием $Ce(SO_4)_2$, предлагается следующий механизм распада I: I ароматизируется отнятием электронов из метильной группы с одновременным отщеплением протона. Образовавшийся катион нейтрализуется OH-ионами в N,N,N′-триметил-N′-оксиметилбензидин, который далее разлагается на **VI** и $CH_2O$; **VI** окисляется за счет I до дифенохинон-(4,4′)-метилимиддиметилиммония (VII), причем из I образуется **II**. **VII** разлагается на $CH_2O$ и V, который, в свою очередь, вероятно, окисляется до дифенхинон-(4,4′)-*бис*-метилимида; продуктов распада последнего выделить не удалось. $n,n'$-$(CH_3)_2NC_6H_4C_6H_4NHSO_2C_6H_4CH_3$ или N-тозилбензидин (VIII) метилируют $(CH_3)_2SO_4$ в р-ре NaOH, получают III, выход соответственно 87 и 79%, т. пл. 156—157° (из сп.). 9,5 *г* III и 8 *г* фенола кипятят 8 час. с 180 *мл* 45%-ной HBr, получают **VI**, выход 76%, т. пл. 99—101° (из сп.); N-ацетилпроизводное, т. пл. 187° (из сп.). При метилировании N-ацетилбензидина (IX) или N′-ацетил-VIII (X) при помощи $(CH_3)_2SO_4$ получают соответственно $n,n'$-$CH_3CONHC_6H_4C_6H_4N$-$(CH_3)_2$, выход 53%, т. пл. 224—225° (из сп.), или $n,n'$-$CH_3CONH(C_6H_4)_2N(CH_3)SO_2C_6H_4CH_3$, выход 88%, т. пл. 168—169° (из сп.). При обработке $n,n'$-$(CH_3)_2N(C_6H_4)_2$-$NH_2$ или IX $C_5H_5N$ $n$-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (24 часа, ~ 20°) получают соответственно N′,N′-диметил-VIII, выход 92%, т. пл. 206—207° (из абс. сп.), или X, выход ~ 100%, т. пл. 231—233° (из сп.), который гидролизом (кипятят 8 час. с 1,25 н. NaOH) превращают в VIII, выход ~100%, т. пл. 163—168° (из сп.). Все т-ры плавления исправлены.

А. Emr

**32427. Перйодатное окисление N-глюкозидов. X. Изучение окисления анилинов йодной кислотой (3).** Танабэ (Tanabe Hiroya), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 8, 867—871 (японск.; рез. англ.)

Произведено исследование 2,5-$(C_6H_5NH)_2$-4-$C_6H_5N$=$=C_6H_2$=$NC_6H_5$ (I) и 2,5-$(C_6H_5NH)_2$-4-O=$C_6H_2$=O (II) при помощи хроматографии на бумаге; для I получены хорошие результаты, но для II не удалось получить достоверного значения $R_f$ или найти характерной цветной р-ции. Этот результат можно применить для обнаружения I в продуктах окисления анилина (ПОА) действием $HJO_4$; наличие II установлено возгонкой; найден также азобензол. Предпринято систематич. разделение ПОА. Выделены 2,5-$(C_6H_5NH)_2$-4-O=$C_6H_2$==NH (выход 65%) и 2-$NH_2$-5-$C_6H_5NH$-4-O=$C_6H_2$=$NC_6H_5$ или 2-$C_6H_5NH$-2-$NH_2$-4-O=$C_6H_2$=$NC_6H_5$ (15%), а также неизученные в-ва с т. пл. 203—205° (разл.) (9%) и > 360° (6%). Содержание пигментов в ПОА незначительно. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 18056.

В. Скородумов

**32428. Получение производных $n$-алкиланилина.** Асахара, Такаги, Ватанабэ, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 5, 578—581 (японск.)

Получены $n$-алкиланилины с алкильной цепью $C_8$—$C_{12}$. Конденсацией их с окисью этилена (I) приготовлен ряд поверхностноактивных в-в. 0,462 моля додецилового спирта, 0,462 моля анилина, 0,14 моля хлоргидрата анилина, 0,32 моля $ZnCl_2$ нагревают с отгонкой воды при 230° 5 час. и при 270° 10 час., обрабатывают 40%-ным NaOH, нагревают при 70° 4 часа, извлекают петр. эфиром, разгонкой выделяют $n$-додециланилин, выход 32%, т. кип. 186—191°/5 *мм*, т. пл. 28°; аналогично получены (в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): $n$-октиланилин (II), 27, 145—149/5 ($n^{20}D$ 1,4950, $d_4^{20}$ 0,9128); $n$-дециланилин, 29, 165—170/5 (т. пл. 21°). Приведен ИК-спектр II. Через 0,01 моля $n$-алкиланилина при 160° проводят ток I (скорость 6 *г/час*), получают полимеры с различным соотношением I: $n$-алкиланилин. Приведены графики поверхностной активности полученных в-в относительно конц-ии.

Л. Яновская

**32429. Синтез антраниловой кислоты из *о*-нитроэтилбензола.** Лесяк, Шиттек (Synteza kwasu antranilowego z *o*-nitroetylobenzenu. Lesiak T., Schittek W.), Przem. chem., 1957, 13, № 8, 456—457 (польск.; рез. русск., англ.)

В поисках путей промышленного использования *о*-$C_2H_5C_6H_4NO_2$ (I) разработаны методы превращения его в антраниловую к-ту (II). Смесь 50 *г* Fe-стружки, 250 *мл* воды и 30 *мл* HCl (*d* 1,18) перемешивают 10 мин. при 80°, добавляют 151 *г* I, за 2,5 часа добавляют 150 *г* Fe (90°), через 1,5 часа (95—100°) подщелачивают 30 *г* NaOH в 50 *мл* воды, получают *о*-$H_2NC_6H_4C_2H_5$, выход 80%, который превращают в ацетилпроизводное (РЖХим, 1956, 58005) с выходом 93%. 0,2 моля последнего в 1,5 *л* воды, содержащей 15 *г* $MgSO_4$, окисляют, добавляя за 4 часа при нагревании (т-ра бани ~ 95°) 70 *г* $KMnO_4$, нагревают 1 час, фильтруют, упаривают до 30 *мл*, выливают в смесь воды и конц. HCl, получают ацетил-II, выход 76%, которая при омылении дает II, выход 87% или 49,2% на I. II получают также окислением I ($HNO_3$, *d* 1,37) до *о*-$O_2NC_6H_4COOH$, выход 78%, и восстановлением последней (Sn + HCl) до II, выход 41% или 32% на I.

Т. Амбруш

**32430. Синтез рацемического N-метиладреналина.** Сайто, Кавадзу, Кугита, Киносита (Saito Seiichi, Kawazu Mitsutaka, Kugita Hiroshi, Kinoshita Hachiro), Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 4, 410—412 (японск.; рез. англ.)

Осуществлен синтез хлоргидрата (ХГ) рацемич. N-метиладреналина (I): 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3COCH_2Br$ → →3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3COCH_2$—$N(CH_3)_2$ (т. кип. 154—157°/6 *мм*; ХГ, т. пл. 206—207°) → 3,4-$(HO)_2C_6H_3COCH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl$ (II), т. пл. 231—232° (разл.), или 3,4-$(HO)_2C_6H_3COCH_2Cl$ → II; или 3-HO-4-$CH_3OC_6H_3COCH_2Cl$ → 3-HO-4-$CH_3OC_6H_3$-$COCH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl$, т. пл. 220—221° (разл.), → II. Гидрированием II над $PtO_2$ получают I, т. пл. 160—162°.

В. Скородумов

**32431. Синтез некоторых жирно-ароматических хлоралкиламинов.** Рапп Л. Б., Корнев К. А., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 637—641

В поисках в-в, активных против новообразований, синтезирован ряд $RYN(CH_2CH_2Cl)_2 \cdot HCl$ (I), где R = = арил, Y = $CH_2$, $CH_2CH_2$ или $CH_2CHCH_3$: нагреванием RYX (II) с $NH(CH_2CH_2OH)_2$ (III) получают $RYN(CH_2$-$CH_2OH)_2$ (IV), которые действием $SOCl_2$ (V) превращают в I. ~0,2 моля II, R = 4-$CH_3C_6H_4$, Y = $CH_2$, X = = Br, и 0,3 моля III нагревают 25—30 час. при ~100°, обрабатывают водой, извлекают эфиром IV, R = =4-$CH_3C_6H_4$, Y = $CH_2$ (**IVa**), выход 76,2%, т. кип. 185°/6 *мм*, $n^{5,20}D$ 1,5350, $n^{25}D$ 1,5335, *d* 1,0643. Аналогично получают IV (приводятся R, Y, X, кол-во II и III в молях, время нагревания в часах, выход IV в %,

т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): 2-$CH_3C_6H_4$, $CH_2$, Br, ~0,2, ~0,3, 25—30, 74, 183—186/5—6 ($n^{25}D$ 1,5381); 4-$ClC_6H_4$, $CH_2$, Br, 0,08, 0,17, —, 77,2, 199—203/4—5 ($n^{21}D$ 1,5491); 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, $CH_2$, Cl, 0,06, 0,18, 38, 92,1, 215—220/8; 2,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2$, $CH_2$, Cl, 0,075, 0,225, 30, 92,5, 198—210/6; 4-$C_2H_5OC_6H_4$, $CH_2$, Cl, 0,058, 0,177, 45, 93, 230—235/8; тетрагидронафтил-6, $CH_2$, Cl, 0,11, 0,476, 25, 94,7, 225—227/6; 6-хлор-1,3-бендиоксанил-8, $CH_2$, Cl, 0,027, 0,156, 26, 86, 90 (из бзл.); $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, Cl, 0,25, 0,97, 18,5, 71, 222—224/12; 4-$C_2H_5OC_6H_4$, $CH_2CH_2$, Cl, 0,08, 0,26, 25, 78, —; а также N,N,N′,N′-тетра-(β-оксиэтил)-9,10-диаминометилантрацен (из 0,0073 моля дихлорметилантрацена и 0,208 моля **III**, 3 часа), выход 87,9%, т. пл. 168—169° (из $C_2H_4Cl_2$). 0,1 моля сульфата $C_6H_5$-$CH_2CH(CH_3)NH_2$ нагревают с 0,21 моля NaOH и 70 *мл* воды, извлекают эфиром и выделяют 0,185 моля $C_6H_5$-$CH_2CH(CH_3)NH_2$, выход 92%, который нагревают 43 часа с 0,925 моля $ClCH_2CH_2OH$, 0,259 моля $CaCO_3$ и 500 *мл* воды при ~100°, фильтрат подщелачивают и эфиром извлекают $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NHCH_2CH_2OH$ (**VI**), т. кип. 167—180°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5203, *d* 1,057, и **IV**, R = = $C_6H_5$, Y = $CH_2CHCH_3$, выход ~60%, т. кип. 190—210°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5303, *d* 1,064; при нагревании 27 час. получается главным образом **VI**. 0,08 моля **IVa** в 100 *мл* $CHCl_3$ приливают постепенно к 0,21 моля **V** в 100 *мл* $CHCl_3$, кипятят 3—4 часа, отгоняют р-ритель, получают **I**, R = 4-$CH_3C_6H_4$, Y = $CH_2$, выход 94,7%, т. пл. 148—148,5° (из ацетона). Аналогично получают **I** (перечисляются R, Y, выход в %, т. пл. в °С): 2-$CH_3$-$C_6H_4$, $CH_2$, 99,5, 146—147; 4-$ClC_6H_4$, $CH_2$, 97, 145,5—146,5; 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, $CH_2$, 63, 154; 2,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2$, $CH_2$, 84, 167; тетрагидронафтил-6, $CH_2$, 79,7, 167; 6-хлор-1,3-бенздиоксанил-8, $CH_2$, 65, 154; $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, 62,4, 116—117; 4-$C_2H_5OC_6H_4$, $CH_2CH_2$, 77, 98—99; $C_6H_5$, $CH_2CH(CH_3)$, —, 179—180, одновременно получается $C_6H_5CH_2CH(CH_3)$-$NHCH_2CH_2Cl \cdot HCl$, т. пл. 135,5° (из ацетона), общий выход 61%.

В. Скородумов

**32432. Изыскание новых амёбоцидов. Часть I. Качру, Патхак** (Search for new amoebacides. Part I. Kachru C. N., Pathak B.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 8, 611—618 (англ.)

В поисках новых амёбоцидных в-в, близких по строению к фрагментам эметина, синтезированы 2-$RCH_2$-4,5-$(CH_3O)_2C_6H_2CH_2CH_2NH_2$ (**I**, всюду **а** R = H, **б** R = = $CH_3$, **в** R = $C_2H_5$, **г** R = $C_3H_7$, **д** R = $C_4H_9$) по схеме: 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3COR$ (**IIa—д**) → 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2R$ (**IIIa—д**) → 2-$RCH_2$-4,5-$(CH_3O)_2C_6H_2CHO$ (**IVa—д**) → → 2-$RCH_2$-4,5-$(CH_3O)_2C_6H_2CH{=}CHCOOH$ (**Va—д**) → 2-$RCH_2$-4,5-$(CH_3O)_2C_6H_2CH_2CH_2COOH$ (**VIa—д**) → амиды **VIa—д** (**VIIa—д**) → **Ia—д**. 120 *г* вератрола, 100 *г* $C_2H_5COCl$, 400 *мл* $CS_2$ и 100 *г* $ZnCl_2$ кипятили 4 часа; р-ритель отогнали, остаток обработали водой и выделили **IIв**, выход 35,7%, т. кип. 157—159°/4 *мм*, т. пл. 58° (из сп.); семикарбазон (СК), т. пл. 193° (из сп.). Так же получены **IIг—д** [перечислены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С (из сп.), т. пл. СК в °С]: **IIг**, 36,6, 160—165/4, 54, 135; **IIд**, 49, 150/1, —, 178. Восстановлением по Клемменсену **IIв—д** превращены в **IIIв—д** (даны выход в %, т. кип. в °С/*мм*): **IIIв**, 66,6, 112—114/4; **IIIг**, 69, 112—115/4; **IIIд**, 77, 134—136/2. 60 *г* **IIIa**, 60 *г* $Zn(CN)_2$ и 22 *мл* $C_6H_6$ обработали HCl-газом при 0° 1 час, прибавили 75 *г* $AlCl_3$ и пропускали HCl-газ еще 3 часа при 0° и 2 часа при 55°; через ~16 час. смесь разложили льдом и выделили **IVa**, выход 40%, т. кип. 120—122°/4 *мм*, т. пл. 76°. Так же из **IIIб—д** синтезированы **IVб—д** [перечислены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °С (из сп.), т. пл. СК в °С (из сп.)]: **IVб**, 44, 155—160/9, —, —; **IVв**, 158—160/4, 185, 187; **IVг**, 71, 195—197/6, 206, 144; **IVд**, 30, 168—170/2, 210, 134—135. При нагревании смеси 15 *г* **IVa — д**, 15 *г* малоновой к-ты, 30 *мл* пиридина и 1 *мл* пиперидина (6 час., 100° и 1 час, кипячение) образовались следующие **Va — д** [даны выход в %, т. пл. в °С (из разб. сп.)]: **Va**, 89,2, 153; **Vб**, 82, 164—165; **Vв**, 83,3, 155; **Vг**, 95, 114; **Vд**, 77, 95—96. Восстановлением избытком 3,5%-ной Na/Hg **Va — д** превращены в **VIa — д** [даны выход в %, т. пл. в °С (из разб. сп.)]: **VIa**, 86—84—85; **VIб**, 75, 55—56; **VIв**, 88, 68; **VIг**, 89, 58—59 (из петр. эф.); **VIд**, 94, 70—72. При пропускании $NH_3$-газа через **VIa — д** (2 часа, 200°) получены **VIIa — д** [даны выход в %, т. пл. в °С (из воды)]: **VIIa**, 63, 144—145; **VIIб**, 65, 162; **VIIв**, 85, 110; **VIIг**, 75, 105; **VIIд**, 60, 58—60 (из разб. сп.). Смесь 5 *г* **VIIa — г** и 100—200 *мл* 0,5 н. NaOCl перемешали до растворения, нагрели (2 часа, 100°), добавили 30 *г* KOH и нагрели еще 1 час получили **Ia — г** [перечислены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. хлоргидратов °С (р-ритель), т. пл. пикрата в °С (р-ритель)]: **Ia**, 20, 160—162/6, 178 (этилацетат), 186 (разб. сп.); **Iб**, 23, 160—162/3, 193—194 (этилацетат), 190—191 (сп.); **Iв**, 51, 160—162/4, 235—237 (этилацетат- сп.), 177 (разл.; сп.); **Iг**, 28, 195/10, 157 (сп.), 152—153 (сп.). К 5 *г* **VIIд**, 10 *мл* $CH_3OH$ и р-ра $CH_3ONa$ (из 0,8 *г* Na и 30 *мл* $CH_3OH$) прибавили 2,6 *г* $Br_2$, кипятили 0,5 часа, после нейтрализации $CH_3COOH$ р-ритель отогнали, а остаток обработали 25%-ным NaOH; **Iд** выделен в виде хлоргидрата, выход 30%, т. пл. 123—124° (из сп.); пикрат т. пл. 162—163° (из разб. сп.).

А. Берлин

**32433. Изучение синтетических аналгетиков XI. Синтез 2-карбэтокси-3,3-дифенилаллиламинов. XII. Синтез 1-карбэтокси-3,3-дифенилаллиламинов. Сугимото, Сигэмацу** (Sugimoto Norio, Shigematsu Noboru), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 8, 927—928; 929—930 (японск.; рез. англ.)

*XI.* При продолжении поисков новых аналгетиков (см. сообщение X, РЖХим, 1957, 51298) синтезирован ряд $(C_6H_5)_2C{=}C(COOC_2H_5)CH_2R$ (**I**) и $(C_6H_5)_2C{=}$ $=C(COOC_2H_5)CH(CH_3)R$ (**II**), где R — остаток диалкиламина или остаток N-содержащего гетероцикла, действием 1,05 моля N-бромсукцинимида (**III**) в $CCl_4$ на 1 моль $(C_6H_5)_2C{=}C(COOC_2H_5)CH_2R$, где R = H или $CH_3$, в присутствии перекиси бензоила (**IV**) с последующим действием соответствующих аминов. Приводятся **I** или **II**, R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, соль, т. пл. в °С соли: **I**, $N(CH_3)_2$, 86,2, 166—167/1, пикрат (ПК), 145—147 (из сп.); **I**, $N(C_2H_5)_2$, 91, 170—175/1, хлоргидрат (ХГ), 125—127 (из ацетона); **I**, $NC_5H_{10}$, 78 190—195/1, ПК, 152—154 (из сп.); **I**, $NC_4H_8O$, 84,3, 193—198/1, ПК, 139—141 (из сп.); **I**, $NC_4H_8NCH_3$, 77,7, 192—196/1, дипикрат (ДПК), 223—224 (из $CH_3COOH$); **II**, $N(CH_3)_2$, 69,1, 168—170/1, ПК, 162—164 (из $CH_3OH$); **II**, $N(C_2H_5)_2$, 64,1, 168—173/1, ХГ, 105—107 (из ацетона): **II**, $NC_5H_{10}$, 68,3, 182—184/0,8, цикролонат (ПЛ), 193—195 (из сп.); **II**, $NC_4H_8O$, 50,5 202—205/1,5, ПК, 196—198 (из сп.); **II**, $NC_4H_8NCH_3$, 47,6, 198—203/1, ДПК, 254—255 (из $CH_3COOH$).

*XII.* Аналогично из 1 моля $(C_6H_5)_2C{=}CHCH_2$-$COOC_2H_5$ и 1,05 моля **III** в присутствии **IV** в $CCl_4$ с последующим действием соответствующего амина получают $(C_6H_5)_2C{=}CHCHRCOOC_2H_5$ (приводятся R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, соль, т. пл. соли в °С): $N(CH_3)_2$, 74,4, 185—190/0,5, ПЛ, 173—175 (из сп.); $N(C_2H_5)_2$, 72,5, 182—187/0,3, —, —; $NC_5H_{10}$, 77, 207—212/0,5, ПК, 144—146 (из сп.); $NC_4H_8O$, 71,2, 230—235/1,5, ПЛ, 203—205 (из сп.); $NC_4H_8NCH_3$, 70,6, 205—208/0,5, ДПК, 250—251 (из сп.).

В. Скородумов

**32434. К вопросу о синтезе динитрофенилглицина. Сиднев П. И., Косолапов В. Т.**, Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 59—65

Усовершенствован способ получения 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$-$NHCH_2COOH$ (**I**) (Abderhalden E., Blumberg P., Z. phys. Chem., 1910, 65, 318). К 1 молю 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3Cl$, 1,02 моля $NH_2CH_2COOH$ в 22,8 моля воды при 95—98°

приливают 2,06 моля 20%-ного NaOH, выдерживают 80 мин. при 95—98°, охлаждают до ~20°, осадок растворяют в 5-кратном кол-ве воды при 80°, фильтрат приливают к 5—10%-ной $H_2SO_4$ при 65—70°, охлаждают, получают 86% неочищ. I, т. пл. 203° (из сп., после перекристаллизации Na-соли из двойного кол-ва воды и разложения $H_2SO_4$). Получены Na-, $NH_4$-, Ca- и Pb-соли I.
В. Скородумов

32435. **Реакции ароматических диазосоединений с непредельными соединениями.** **Домбровский А. В.**, Уч. зап. Черновицк. ун-т, 1956, 20, 99—136
Обзор. Библ. 48 назв. См. РЖХим, 1958, 4551.

32436. **Исправления к статье: Фиошин М. Я., Гирина Г. П., Мамаев В. П.** «Электросинтез *о*- и *п*-метоксифенилгидразинов», Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 2020
К РЖХим, 1957, 15326.

32437. **Антиспазмодики. X. α,α-Дифенил-γ-аминоамиды. Моффет, Аспергрен. XI. N-однозамещенные α,α-дифенил-γ-аминоамиды. Моффет, Аспергрен, Спитер. XII. N,N-двузамещенные α,α-дифенилтретичноамиды. Моффет, Аспергрен** (Antispasmodics. X. α,α-Diphenyl-γ-amino amides. Moffett Robert Bruce, Aspergren Brooke D. XI. α,α-Diphenyl-γ-amino-N-monosubstituted amides. Moffett Robert Bruce, Aspergren Brooke, D., Speeter M. E. XII. α,α-Diphenyl-tertiaryamino-N,N-disubstituted amides. Moffett Robert Bruce, Aspergren Brooke D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4451—4457; 4457—4462; 4462—4465 (англ.)

*X*. В поисках антиспазмодиков (см. сообщение IX, РЖХим, 1958, 17931) из $C_6H_5C(R)(CN)C_nH_{2n}NR'_2$ (I) получен ряд солей, четвертичных солей (ЧС) и N-оксидов (ОК) аминозамещ. амидов $C_6H_5C(R)(CONH_2)$-$_nH_{2n}NR'_2$ (II), где R — арил или *изо*-$C_3H_7$, $NR'_2$ — остаток третичного амина или гетероцикла. 0,5 моля $(C_6H_5)_2CHCN$ (III) медленно прибавляют к 0,6 моля $LiNH_2$ в 900 *мл* толуола, кипятят 4 часа, прибавляют сухой 2-(2-метилпирролидил-1-1)-этилхлорид (IV) [из 0,5 моля хлоргидрата (ХГ) IV] в 500 *мл* толуола, кипятят 18 час., по охлаждении прибавляют 300 *мл* воды, органич. слой экстрагируют разб. HCl, водн. р-р промывают эфиром, подщелачивают, экстрагируют $C_6H_6$, перегонкой выделяют I, R = $C_6H_5$, $C_nH_{2n}$ = = $CH_2CH_2$, $NR'_2$ = 2-метилпирролидил-1 (2-МП — радикал) (Ia), выход 70,3%, т. кип. 173°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5600; ХГ, т. пл. 189—191° [из *изо*-$C_3H_7OH$ (V)]. Аналогично получают I (даны R, $C_nH_{2n}$, $NR'_2$, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, т. пл. ХГ в °C): $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, 2,2-диметилпирролидил 1 (2,2-ДМП — радикал), 76, —, —, 209—211; $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, 2,5-ДМП, 79, 170/0,12, 1,5538, 177—179 (из V); $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, 2,2,4-триметилпирролидил-1 (ТМП — радикал), 35, 150/0,05, 1,5473, 188—190 [из этилацетата (VI)]; выход ХГ без выделения основания (ОС) 72%; $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, $NC_5H_{10}$, —, —, —; бромметилат (БМ), т. пл. 205,5—207,5 [из $CH_3OH$+ +$CH_3COC_2H_5$ (VII)]; $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, 2,6-диметилпиперидил-1, 58, 170/0,005, 1,5568, —; $C_6H_5$, $CH_2CH_2CH_2$, $NC_4H_8$, 68 (ХГ), —, —, 157—158 (из VII); 3-$ClC_6H_4$, $CH_2CH_2$, 2,2-ДМП, 56, 160/0,025, 1,5619, —; $CH(CH_3)_2$, $CH_2CH_2$, $N(C_2H_5)_2$, 45, 112/0,02, 1,5002, 167—169 (из сп.+ VI). Получены также неочищ. I, R = $C_6H_5$, $C_nH_{2n}$ = $CH_2$-$C(CH_3)_2$, $NR'_2$ = $NC_4H_8$, т. кип. 174/0,03, неочищ. I, R = 4-$ClC_6H_4$, $C_nH_{2n}$ = $CH_2CH_2$, $NR'_2$ = 2,2-ДМП (Speeter и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1659), выход 55%, т. кип. 170°/0,1 *мм*, и неочищ. I, R = $CH(CH_3)_2$, $C_nH_{2n}$ = $CH_2CH_2$, $NR'_2$ = 2,6-ДМП ($NaNH_2$ вместо $LiNH_2$), выход 44%, т. кип. 120°/0,015 *мм*. 0,22 моля Ia (или соли Ia), 126 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 12,6 *мл* воды нагревают 4 часа при ~100°, охлаждают, выливают на лед, сильно подщелачивают $NH_4OH$, получают II, R = $C_6H_5$, $C_nH_{2n}$ = $CH_2CH_2$, $NR'_2$ = 2МП (IIa), выход 74%, т. пл. 142—144° (из V); ХГ, т. пл. 207—209° (из VII); кислый сульфат (КС), т. пл. 185—187° (из сп.); БМ, т. пл. 231—233° (из $CH_3OH$ + V) 0,061 моля II, R = $C_6H_5$, $C_nH_{2n}$ NR' = $CH_2CH_2NC_5H_{10}$ (IIб) (Bockmühl, Ehrhart, Liebigs Ann. Chem., 1948, 561, 52) в ~1 *л* $CH_3OH$ и 35 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ встряхивают 3 дня, разрушают избыток $H_2O_2$ встряхиванием с Pt/C 5 час. и выпариванием фильтрата при < 50° в вакууме получают ОК IIб · 1,5 $H_2O$, выход 98%, т. пл. 70—75°; ОК II, т. пл. 167,5—168,5° (из ацетона). Аналогично получают II (приводятся R, $C_nH_{2n}$, R' или $NR'_2$, выход в %, т. пл. в °C, производное, выход в %, т. пл. в °C): $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, пирролидил-1, —, —, КС, 77, 115—118 (из VII), БМ, 75, 228—230 ($CH_3OH$ + V); $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, 2,2-ДМП, 72, 164—165 (из V), сульфат, 83, 173—174 (из сп.+ VII), БМ, 87, 231—233 (из сп.), ОК, 33, 146,5—148 (из V + VII + эф.); $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, 2,5-ДМП, 66, 129—131 (из водн. V), ХГ, —, 222—224 (из сп.+ VI), БМ, 95, 231—235 (из сп.+ VI + VII); $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, ТМП (IIв), 82, 124—126 (из водн. V), ХГ, —, 221—223 (из сп.+ VII), БМ, 96, 225—226 (из бал.); $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, $NC_5H_{10}$, —, —, БМ, 87, 216—216,5 (из V + VI) и 177,5—178,5 (из тетрагидрофурана); $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, 2-метилпиперидил-1, —, —, ХГ, 55, 208—210 (из сп.-VII), БМ, 95, 209—210 (из бал.); $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, 2,6-диметилпиперидил-1, —, —, ХГ, —, 225—227 (из VII), БМ, 93 (в расчете на ХГ), 224—225 (из V); $C_6H_5$, $CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, —, —, КС, —, 178—180 (из V + эф.); $C_6H_5$, $CH_2CH(CH_3)$, $CH_3$, —, —, ОК($H_2O$) (из 0,05 моля ОС и 10 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ в 190 *мл* $CH_3OH$), 75, 152—154 (из водн. V), бромгидрат ОК (из 0,04 моля ОК в 50 *мл* $CH_3OH$ и 0,041 моля 48%-ной HBr), 83, 156—158,5 (из VII + VI); $C_6H_5$, $CH(CH_3)CH_2$, $CH_3$, —, —, БМ($H_2O$), 78, 194—196 (из $CH_3OH$ + V); $C_6H_5$, $CH_2C(CH_3)_2$, $NC_4H_8$, —, —, ХГ, 40 (в расчете на III), 220—240 (из $CH_3OH$ + V), БМ, 55, 167—168 (из сп.); $C_6H_5$, $CH_2CH_2CH_2$, $NC_4H_8$, 75, 125—127 (из V), ХГ, 100, 217—219 (из сп.+ VII), БМ, 100, 215—218 (из VII); $C_6H_5$, $CH_2CH_2CH_2$, $C_2H_5$, 73 (в расчете на I), 210—211 (из V), БМ, 87 (в расчете на ХГ), 187—189 (из VII); 3-$ClC_6H_4$, $CH_2CH_2$, 2,2-ДМП, 54, 156—157,5 (из сп.), ХГ, 83, 218—220 (из $CH_3OH$ + V), БМ, 83, 226—228 (из сп.); 4-$ClC_6H_4$, $CH_2CH_2$, 2,2-ДМП, 68, 140—142 (из сп.), ХГ, 79 (из сп.+ VI), БМ, 60, 226—228 (из VII); $CH(CH_3)_2$, $CH_2CH_2$, 2,6-ДМП, —, —, ХГ, —, 226—228 (из V), БМ, 82 (в расчете на ХГ), 178—180 (из VII); $CH(CH_3)_2$, $CH_2CH_2$, $C_2H_5$, —, —, ХГ, —, 174—176 (из сп.+ VII), БМ, —, 164—166 (из сп.+ VI). Пропускают HCl через р-р соответствующего аминоалкоголя в $C_6H_6$, прибавляют $SOCl_2$, кипятят 2 часа, получают: ХГ 2-(2,2,4-триметилпирролидил-1)-этилхлорида, выход 98%, т. пл. 164—166° (из V); ХГ; 2-метил-2-(пирролидил-1)-пропилхлорида, выход 96%, т. пл. 145—147° (из сп.+ VI), и ХГ 3-(пирролидил-1)-пропилхлорида, выход 88%, т. пл. 140—142° (из V + VI). Из 2 молей 3-$ClC_6H_4CH_2CN$, 2,2 моля $Br_2$ и 2 молей $AlCl_3$ в 936 *мл* $C_6H_6$ аналогично III (Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во ин. лит., 1953, т. 4, стр. 222, получен 3-$ClC_6H_4CH(C_6H_5)CN$, выход 50,6%, т. кип. 145—148°/0,25 *мм*, т. пл. 50—52° (из V). IIв обладает высокой антихолинэргич. активностью (АХА) и умеренной антисекреторной активностью (АА). II, R = = $CH(CH_3)_2$, менее активны, чем II, R = $C_6H_5$. Введение Cl в ароматич. ядро в мета- или пара-положение уменьшает спазолитич. активность (СА). Соединения с аминогруппой при δ-С-атоме имеет очень слабую СА. Введение двух $CH_3$-групп к γ-С-атому несколько усиливает СА. В общем, БМ обладают более сильными

СА и АА, чем соли третичных аминов. ОК менее токсичны, чем соответствующие им II, но и менее активны.

*XI*. Получен ряд солей, ЧС и ОК монозамещ. аминоамидов общей ф-лы $(C_6H_5)_2C(CONHR)C_nH_{2n}NR'_2$ (VIII), где R — алкил, алкенил, циклоалкил или алкилгетероциклич. система. VIII синтезированы двумя методами. Метод А. К 0,5 моля $(C_6H_5)_2C(COCl)CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4$ (IX) в 600 *мл* $C_6H_6$ при охлаждении прибавляют 78 *г* $CH_3NH_2$ в 300 *мл* $C_6H_6$, повышают т-ру до ~20° за 4 часа, кипятят 30 мин., органич. слой промывают водой, извлекают разб. HCl, водн. р-р подщелачивают, получают VIII, R = $CH_3$, $C_nH_{2n}$ = $CH_2CH(CH_3)$, R' = $CH_3$, выход 89,2%, т. пл. 168—169° (из V), ХГ, т. пл. 217—219° (из сп.+ VI), БМ, т. пл 190—192° (из бзл.), ОК, выход 90%, т. пл. 147—148,5° (из $CH_3OH$ + VI). К 0,61 моля $NH_2CH_2CH_2NC_4H_8$ (X) в 250 *мл* $C_6H_6$ за 30 мин. (~0°) прибавляют 0,2 моля IX, размешивают 2 часа при ~20°, кипятят 15 мин., промытый водой фильтрат извлекают разб. HCl, после промывания эфиром кислый экстракт подщелачивают, извлекают $C_6H_6$, удаляют р-ритель, остаток растворяют в VI, прибавлением спирт. HCl выделяют ди-ХГ VIII, R = $CH_2CH_2NC_4H_8$, $C_nH_{2n}$ = $CH_2CH_2$, R' = $CH_3$, выход 62%, т. пл. 160—163° (из сп.+ VI). Метод Б. 0,205 моля $(C_6H_5)_2C(CONH_2)CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, 0,205 моля $NaNH_2$ и 500 *мл* толуола кипятят 2,5 часа, по охлаждении медленно добавляют 0,205 моля $CH_3Br$ в 100 *мл* толуола, размешивают 1 час, разбавляют водой, органич. слой извлекают разб. HCl, подщелачивают, экстрагируют $C_6H_6$, удаляют р-ритель, остаток растворяют в VII, спирт. HCl выделяют ХГ VIII, R = $CH_3$, $C_nH_{2n}$ = $CH_2CH_2$, R' = $C_2H_5$, выход 23%, т. пл. 185—187° (из сп.) 0,32 моля $(C_6H_5)_2CHCONHCH(CH_3)_2$ (XI) и 0,32 моля $NaNH_2$ в 700 *мл* толуола кипятят 3 часа, прибавляют при кипении 0,33 моля $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ в 100 *мл* толуола, кипятят 20 час., после промывания водой извлекают разб. HCl, промывают толуолом, подщелоченный экстракт извлекают $C_6H_6$, остаток после удаления р-рителя растворяют в VII, спирт. HCl выделяют ХГ $(C_6H_5)_2CHON[CH(CH_3)_2]CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, т. пл. 180—182° (из диоксана), БМ, т. пл. 76—78° (из VI) и 161—163° (из VII). Методами А и Б получают VIII (приводятся R, $C_nH_{2n}$, R' или $NR'_2$, метод, выход ОС, соли или производного в %, т. пл. в °С): $CH_3$, $CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, Б, ХГ, —, 202—204 (из VII + эф.); $CH_3$, $CH_2CH_2$, 2-МП, Б, ХГ, —, 195—198 (из VII + сп.); $CH_3$, $CH_2CH_2$, 2,2-ДМП, Б, ХГ, 73, 214—216; йодметилат, 98 (на очищ. ХГ), 122—125 (из бзл.); $CH_3$, $CH(CH_3)CH_2$, $CH_3$, Б, ХГ, 64, 248—250 (из сп.+ VI); $CH_3$, (*d*)-$CH_2CH(CH_3)$, $CH_3$, А, ОС, 89, 114—116 (из водн. V), $[\alpha]^{22}D$ +100° (с 1; $CH_3OH$), ХГ, 95, 223—224 (из сп.+ VI), $[\alpha]^{22}D$ +66° (*c* 1,5; $CH_3OH$), БМ, 96, 184—186 (из VII), $[\alpha]^{22}D$ +28° (с 1,5; $CH_3OH$), ОК, —, 154—155 (из VI); $CH_3$, (*l*)-$CH_2CH(CH_3)$, $CH_3$, А, ОС, 95, 116—117 (из водн. V), $[\alpha]^{22}D$ —98° (*c* 0,7; $CH_3OH$), ХГ, 98, 221—223 (из сп.+ VI), $[\alpha]^{22}D$ —64° (*c* 0,7; $CH_3OH$), БМ, 100, 181—182 (из VII), $[\alpha]^{22}D$ —29° (*c* 1; $CH_3OH$); $C_2H_5$, $CH_2CH(CH_3)$, $CH_3$, А, ОЕ, 84, 133—135 (из V), ХГ, 86, 197—198 (из VI), БМ, 98, 176—178 (из V); $CH(CH_3)_2$, $CH_2CH(CH_3)$, $CH_3$, А, ОС, 48, 116—118 (из циклогексана). ХГ, 90, 216—218 (из сп.+ VII), БМ, —, 155—158 (из VI + эф.); аллил, $CH_2CH(CH_3)$, $CH_3$, А, ОС, 84, 99—101 (из водн. V), ХГ, 72, 167—170 (из сп.+ VI), БМ, 98, 167—169 (из V); $C_4H_9$, $CH_2CH(CH_3)$, $CH_3$, А, БМ, 76, 175—177 (из V + эф.); циклогексил, $CH_2CH(CH_3)$, $CH_3$, ОС, —, 94—97 (из водн. V), ХГ, —, 188—191 (из VI), БМ, —, 130—135 (из VI + эф.); $C_6H_5$, $CH_2CH(CH_3)$, $CH_3$, А, ОС, —, 169—171 (из $CH_3OH$), ХГ, —, 243—244,5 (из сп.); $CH_2CH_2OH$, $CH_2CH(CH_3)$, $CH_3$, А, ОС, 77, 149,5—151,5 (бзл.+ $C_6H_{12}$), ХГ, 77, 198—201 (из сп.+ VI), БМ, 94, 170—171 (из V + VI); $NH_2$, $CH_2CH(CH_3)$, $CH_3$, А, ОС, —, 156—158 (из VI); $CH_3$, $CH_2CH_2CH_2$, $C_2H_5$, А, ХГ (из $(C_6H_5)_2C(COOH)CH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot H_2SO_4$, через хлорангидрид и свободный аминоамид, которые не кристаллизуются), 68, 178—180 (из сп.+ VI), БМ, 65, 190—192 (из VII); $CH_3$, $CH_2CH_2CH_2$, $NC_4H_8$, А, ОС, 63 (из КС соответствующей к-ты через неизолированный хлорангидрид), 122—124 (из $C_6H_{12}$), ХГ, 77, 147—149 (из сп.+ VII), БМ, 98, 238—240 (из VII); $CH_3$, $CH_2CH_2$, 2,2-ДМП, Б, ОС, 26, 121—123 (из $C_6H_{14}$). 0,5 моля (+)-$(C_6H_5)_2C(CN)CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$, 175 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 107 *мл* воды нагревают 5 час. при 150°, выливают в лед, получают (+)-$(C_6H_5)_2C(COOH)CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4$ ((+)-XII), выход 94%, т. пл. 195—198°, $[\alpha]^{22}D$ +74° (с 1; $CH_3OH$); ОС, т. пл. 219—221° (разл.), $[\alpha]^{22}D$ +115° (*c* 1; $CH_3OH$). 0,265 моля (+)-XII, 120 *мл* $SOCl_2$ и 150 *мл* $C_6H_6$ кипятят 45 мин., выход (+)-IX 95%. Аналогично (+)-XII и его производным получают (—)-XV, выход 81%, т. пл. 195—198°, $[\alpha]^{22}D$ —76° (*c* 1; $CH_3OH$); ОС, т. пл. 219—221° (разл.), $[\alpha]^{22}D$ —111° (*c* 1; $CH_3OH$), ХГ, т. пл. 228—230°, $[\alpha]^{22}D$ —90° (*c* 1; $CH_3OH$); хлорангидрид, выход 96%, а также $(C_6H_5)_2C(COOH)CH_2CH(CH_3)NC_4H_8 \cdot H_2SO_4$, выход 82%, т. пл. 180—185° (разл.; из сп.+ эф.). К 12 молям $HNC_4H_8$ (XIII) прибавляют 2,44 моля $BrCH_2CH_2NH_2 \cdot HBr$ при $< 10°$, избыток XIII отгоняют, к остатку прибавляют 6 молей NaOH в 240 *мл* воды, из органич. слоя выделяют X, выход 80%, т. кип. 164—167°, $n^{25}D$ 1,4672. 0,074 моля $(C_6H_5)_2C(COOC_2H_5)CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ и 1,53 моля $CH_3NH_2$ в 75 *мл* гликоля нагревают 15 час. при 200°, выделяют 1-метил-3-дифенилпирролидон-2, т. пл. 144—146° (из бзл.+ $C_6H_{12}$). Из $(C_6H_5)_2CHCOOH$ (XIV) р-цией с $SOCl_2$, а затем с $(CH_3)_2CHNH_2$ в $C_6H_6$ получают XI, выход 70%, т. пл. 158—159° (из бзл.). VIII и их ЧС не показывают заметной АХА и СА. Соли VIII обладают активностью, подобной активности окситоцина (ОА), и (или) диуретич. активностью (ДА); ЧС, напротив, неактивны.

*XII*. Получен ряд солей, ЧС и ОК дизамещ. аминоамидов общей ф-лы $(C_6H_5)_2C(CONR_2)C_nH_{2n}NR'_2$ (XV). 0,226 моля $(C_6H_5)_2CHCON(CH_3)_2$ (XVI), 0,25 моля $NaNH_2$ и 500 *мл* толуола кипятят 3 часа, медленно прибавляют безводн. р-р 2-(2,2-диметилпирролидил-1)-этилхлорида (XVII) (из 0,226 моля ХГ XVII) в 300 *мл* толуола, кипятят 2 часа, промывают водой, экстрагируют разб. HCl, водн. р-р подщелачивают, извлекают $C_6H_6$, из органич. р-ра выделяют XV, R = $CH_3$, $C_nH_{2n}$ = $CH_2CH_2$, $NR'_2$ = 2,2-ДМП, выход 52%, т. пл. 110—112° (из гексана), ХГ, т. пл. 205—207° (из VI), БМ · $H_2O$, выход 77%, т. пл. 200—202° (из V + эф.), ОК, выход 13%, т. пл. 158—162° (из V). Аналогично получают другие XV (приводятся R или $NR_2$, $C_nH_{2n}$, R' или $NR'_2$, выход ОС, соли или производного в % [для ОС — в расчете на $(C_6H_5)_2CHCONR_2$, для солей — на ОС], т. пл. в °С): $CH_3$, $CH_2CH_2$, $CH_3$, ОЕ, 23, 97—99 (из гексана), ХГ, 89, 228—230 (из V + эф.), БМ, 69, 225—227 (из V + эф.); $CH_3$, $CH_2CH_2$, $C_2H_5$, ХГ, 46 (на XVI), 184—186 (из ацетона), БМ, 82 (на ХГ), 177—179 (из V + эф.); $CH_3$, $CH_2CH_2$, $CH(CH_3)_2$, ОС, —, 74—76 (из пентана), ХГ, 64, 205—207 (из сп.+ VI), БМ, 79, 188—190 (из VII); $CH_3$, $CH_2CH_2$, $NC_4H_8$, ОС, 66, 142—144 (из V), ХГ, 63, 197—199 (из сп.+ VII), БМ, 80, 190—192 (из VI); $CH_3$, $CH_2CH_2$, 2,2,4-ТМП, ОС, 46, 102—104 (из $C_6H_{12}$), ХГ, 55, 218—220 (из сп.+ VI), БМ, 86, 195—197 (из VII); $CH_3$, $CH_2CH_2$, $NC_5H_{10}$, БМ, 93, 205—207 (из VII); $C_2H_5$, $CH_2CH_2$, $NC_5H_{10}$, ХГ, —, 172—174 (из VI), БМ, 40, 123—125 (из VI); $CH(CH_3)_2$, $CH_2CH_2$, $C_2H_5$, ОС, —, 72—74 (из пентана), ХГ, 55, 211—213 (из VII), БМ, 81 (для гидрата), 181—183 (из VII + эф.) (моногидрат, т. пл. 129—132°); $CH(CH_3)_2$, $CH_2CH_2$,

2,2,4-ТМП, ХГ·$H_2O$, 51, 228—230 (из VI), БМ, 86 (на XVI), 226—228 (из VII); $NC_4H_8$, $CH_2CH_2$, $C_2H_5$, ХГ, —, 212—214 (из VII), БМ, —, 174—176 (из бзл.); $NC_5H_{10}$, $CH_2CH_2$, $C_2H_5$, ХГ, 56 (на $(C_6H_5)_2CHCONC_5H_{10}$), 225—227 (сп.+VII), БМ, 75 (на очищ. ХГ), 195—197 (из VII); $NC_5H_{10}$, $CH_2CH_2$, $NC_5H_{10}$, БМ, 82 (на XVI), 202—204 (из сп.+VI); $CH_3$, $NR'_2$ = *dl*-$CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$, ХГ, —, 199—201 (из VI), БМ·$H_2O$, —, 161—163 (из VI), бромгидрат ОК, 69 (на ХГ), 116—119 (из V + эф.); $CH_3$, $NR'_2$ = *d*-$CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$, ХГ, 52 на $(C_6H_5)_2$-$C(COCl)CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4$ (XVIII), 192—194 (из сп.+VI), $[\alpha]^{23}D$ +59° (*c* 1; $CH_3OH$), БМ·$H_2O$, 49 (на XVIII), 157—159 (из VI), $[\alpha]^{23}D$ +7° (*c* 1; $CH_3OH$); $CH_3$, $NR'_2$ = *l*-$CH_2CH(CH_3)N(CH_3)_2$, ХГ, 58 (на XVIII), 191—193 (из сп.+VI), $[\alpha]^{23}D$ −63° (*c* 0,6; $CH_3OH$), БМ, 54 (на XVIII), 155—157 (из VII), $[\alpha]^{23}D$ −6° (*c* 1; $CH_3OH$); $CH_3$, $CH_2CH_2CH_2$, $C_2H_5$, ХГ, 65 на $(C_6H_5)_2$-$C(COCl)CH_2CH_2CH_2NH(C_2H_5)_2 \cdot H_2SO_4$, 155—158 (из V + эф.), БМ, 73 (на очищ. ХГ), 165—166 (из сп.+VI). Из XIV р-цией с $SOCl_2$ и затем с $NC_4H_8$ в $C_6H_6$ получают $(C_6H_5)_2CHCONC_4H_8$, выход 84%, т. пл. 163—165°. Аналогично синтезируют $(C_6H_5)_2CHCON[CH(CH_3)]_2$, выход 60%, т. пл. 53—55°. XV обладают слабой АХА, но подобно VIII имеют ОА и (или) ДА.

В. Скородумов

**32438. Новые аналептики. 1-бензгидрил-2-алкил-2-тиоизомочевины. Уинтроп, Сибульская, Гейвин, Грант** (New analeptics. 1-benzhydryl-2-alkyl-2-thiopseudoureas. Winthrop Stanley O., Sybulski Stella, Gavin Gregory, Grant Gordon A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3496—3500 (англ.)

Получены $C_6H_5CHRNHNO(=S)NHR'$ (I), $(C_6H_5)_2CHN$-$HC(=NH)SR$ (II), $(C_6H_5)_2CHNHC(SCH_3)=NR$ (III) и $C_6H_5CHRNHC(=NH)SR'$ (IV). Кипятили 4 часа 3,56 моля $(C_6H_5)_2CHNH_2 \cdot HCl$ и 3,9 моля $NH_4CNS$ в 3 *л* толуола и получили с выходом 60% $(C_6H_5)_2CHN$-$HC(SH)=NH$ (V). К 2,83 моля V в 6 *л* ацетона и 6 *л* эфира добавили 4,15 моля $CH_3J$. Через 1 час при 20° получено 75% йодгидрата (ИГ) II [R = $CH_3$ (IIa)], т. пл. 178—180° (из *изо*-$C_3H_7OH$). Так же из V и $CH_3Cl$ (80°, 16 час.) получен хлоргидрат (ХГ) IIa, выход 81%, т. пл. 196—197° (разл.; из сп.-эф.). Из V и $(CH_3)_2SO_4$ при кипячении в $CH_3OH$ 3 часа получен метилсульфат IIa, т. пл. 130—132° (из *изо*-$C_3H_7OH$). IIa, т. пл. 161—162° (из бзл.); бромгидрат (БМ), т. пл. 198—199°; кислый сульфат, т. пл. 202—203°; ацетат, т. пл. 144—145°; малеат, т. пл. 164—165°. Аналогично из V и галоидных алкидов синтезированы соли других II (приведены R, соль, выход в %, т. пл. в °С): $C_2H_5$, ИГ, 73, 145—147; $C_3H_7$, ИГ, 74, 150—151; *изо*-$C_3H_7$, ИГ, 63, 185—186; $C_4H_9$, ИГ, 75, 160—161; $CH_2C_6H_5$, ХГ, 77, 168—172; $CH_2CH_2OH$, БГ, 71, 179—182; $CH_2CH_2CH_2OH$, БГ, 76, 129—131; $CH_2CH_2OCH_2CH_3$, ИГ, 95, 121—123; $CH_2COOH$, БГ (15 мин., 20°), 97, 162—163; $CH_2CH_2N$-$(CH_3)_2$, ди-ИГ, 10, 189—191; $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, ди-ХГ (кипячение в изопропаноле 48 час.), 50, 176—178; $CH_2CH_2N(C_3H_7$-*изо*$)_2$, ди-ХГ, 74, 205—208. Из солей II выделены II (приведены R, т. пл. в °С, выход в %): $C_3H_7$, 75—77, 89; $C_4H_9$, 77—79, 98; $CH_2C_6H_5$, 94—97, 55; $CH_2CH_2CH_2OH$, 107—108, 64; $CH_2CH_2N(C_3H_7$-*изо*$)_2$, масло, 60. При взаимодействии V с $ClCH_2COOC_2H_5$, $ClCH_2CO$-$NH_2$, $ClCH_2CHO$ и $ClCH_2COCH_3$ произошла циклизация в тиазолидины. Аналогично получены соли IV (приведены R, R', соль, выход в %, т. пл. в °С): *n*-$ClC_6H_4$, $CH_3$, ИГ, 67, 134—136; *n*-$CH_3C_6H_4$, $CH_3$, ИГ, 63, 133—134; *n*-$CH_3OC_6H_4$, $CH_3$, ИГ, 93, 152—153; *n*-$ClC_6H_4$; $CH_2CH_2OH$, БГ, 68, 140—141; *n*-$CH_3C_6H_4$, $CH_2CH_2OH$, БГ, 69, 108—110; *n*-$CH_3OC_6H_4$, $CH_2CH_2OH$, БГ, 60, 119—120; H, $CH_3$, ИГ, 81, 103—108. При кипячении 5 дней 0,39 моля *o*-хлорбензгидрилхлорида, 0,39 моля $NH_4CNS$ и 75 *мл* $C_6H_6$ выделено 46% *o*-хлорбензгидрилизотиоцианата, т. кип. 186—189°/1,5 *мм*, который действием спирт. р-ра $NH_3$ (16 час., 20°) превращен в I, R = *o*-$ClC_6H_4$, R' = H, выход 99%, т. пл. 172—173°. Последний при метилировании $CH_3J$ дает с выходом 90% ИГ IV, R = *o*-$ClC_6H_4$, R' = $CH_3$, т. пл. 165—167°. Из $NH_4CNS$ и ХГ *n*-хлорбензгидриламина с выходом 46% синтезирован Iб, R = *n*-$ClC_6H_4$, R' = H, т. пл. 175—176°, а из *n*-метоксибензгидриламина — I, R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R' = H, выход 52%, т. пл. 178—179°. К р-ру 0,15 моля $(C_6H_5)_2CHNCS$ (VI) в 500 *мл* спирта добавили 7,4 *мл* 85%-ного $N_2H_4$ и выделили 22 *г* 1,6-дибензгидрил-2,4-дитиодимочевины, т. пл. 194—195° (разл.; из $CH_3CN$). Если брать избыток $N_2H_4$, то получается с выходом 70% бензгидрилтиосемикарбазид, т. пл. 150—152° (разл.; из $CH_3CN$). Также из VI с аминами получены: I, R = $C_6H_5$, R' = $CH_2CH_2OH$, выход 43%, т. пл. 130—131°; I, R = $C_6H_5$, R' = $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, выход 77%, т. пл. 109—110°. Из VI и $(CH_3)_2NH$ в водн. спирте (70 час., 20°) синтезирована 1-бензгидрил-3,3-диметил-2-тиомочевина (VII), т. пл. 131—132° (из *изо*-$C_3H_7OH$). Взаимодействием $CH_3J$ с IIa получен ИГ III, R = $CH_3$, выход 97%, т. пл. 173—174°. Получены также III, R = $CH_2CH_2OH$; ИГ, выход 85%, т. пл. 174—176°; III, R = $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$; ди-ХГ, выход 33%, т. пл. 156—157°; III, R = $NH_2$; ИГ, выход 79%, т. пл. 172—173°. Метилирование VII посредством $CH_3J$ приводит к ИГ 1-бензгидрил-2,3,3-триметил-2-тиоизомочевины, т. пл. 148—150° (разл.; из *изо*-$C_3H_7OH$); основание, т. пл. 55—57° (1-бензгидрил-3,3-диметилмочевина имеет т. пл. 194—195°). Из VII с $ClCH_2COCH_3$ образуется 1-бензгидрил-3,3-диметил-2-(α-ацетонил)-2-тиоизомочевина; ХГ, т. пл. 136—137° (из $CH_3CN$). ХГ бензгидрилметиламина и $NH_4CNS$ в ксилоле через 3 часа при 135° образуют 1-бензгидрил-1-метил-2-тиомочевину, т. пл. 193—195° (из *изо*-$C_3H_7OH$). Аналогично получены: 1-бензгидрил-1,2-диметил-2-тиоизомочевина; ИГ, т. пл. 175—176° (разл.; из *изо*-$C_3H_7OH$-эф.); 1-(β,β-дифенилэтил)-тиомочевина, т. пл. 203—204° (из сп.), и 1-(β,β-дифенилэтил)-2-метил-2-тиоизомочевина; ИГ, т. пл. 139—141° (из *изо*-$C_3H_7OH$-эф.). Некоторые соли III, в особенности ИГ III, R = H, действуют как аналептики. Активность уменьшается, если $CH_3$-группа при S замещается на радикалы с бо́льшей цепью. Введение заместителя в одно фенильное ядро понижает или вовсе уничтожает активность.

А. Кост

**32439. Мочевина и некоторые ее производные. Часть IV. Некоторые ароматические и алифатические дитиоформамидины. Курцер, Сандерсон** (Urea and related compounds. Part IV. Some aromatic and aliphatic dithioformamidines. Kurzer Frederick, Sanderson Phyllis M.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4461—4469 (англ.)

При окислении *o,o'*-дизамещ. арилтиомочевин в нейтр. р-рителях образуются с хорошими выходами соли соответствующих дитиоформамидинов. Так при окислении 2,6-диметилфенил- (I) или 2,4,6-трибромфенил- (II) -тиомочевин теоретич. кол-вом $Br_2$ в $CHCl_3$ получены дигидраты *симм-бис*-(2,6-диметилфенил)- (III) и *симм-бис*-(2,4,6-трибромфенил)- (IV)-дитиоформамидинов, устойчивых только в виде солей, гидролизующихся в нейтр. р-рах и вполне стабильных в присутствии минер. к-т. При окислении I в разб. р-ре HBr 6%-ной $H_2O_2$ при 0° также получается с 75%-ным выходом дибромгидрат (ДБГ) III; если эта р-ция проводится в кипящей смеси спирта с конц. HCl, то образуются 3,5-ди(2,6-диметилфенил)-2,4-диимино-1,2,4-тиадиазолидин (V), выход 4%, т. пл. 226—228° (разл.; из ацетона-$CH_3OH$); тозилат, т. пл. 257—259° (из ацетона), и N,N'-ди-(2,6-диметилфенил)-гуанидин (VI), выход 12%, т. пл. 98—99°; пикрат (ПК), т. пл. 170—172° (из сп.), бо́льшая же часть I десульфурируется в 2,6-диметилфенилмочевину; тозил-

лат, т. пл. 131—132° (из ацетона-сп.); применение 30%-ного р-ра $H_2O_2$ повышает выход **V** до 8—15%, а выход **VI** до 25—30%. Оба способа окисления применены к получению алифатич. дитиоформамидинов $RR'NC(=NH)SSC(=NH)NRR'$ (**VIIа — г**, где **а** $R = CH_3$, $R' = H$; **б** $R = C_2H_5$, $R' = H$; **в** $R = R' = CH_3$; **г** $R = R' = C_2H_5$). Строение **III** подтверждено его восстановлением Zn и HCl в спирт. р-ре в исходный **I**, выход 93%. 0,5 моля 2,6-диметиланилина в 0,5 *л* 1,5 н. HCl и 1 моль тиоцианата аммония (**VIII**) нагревают 1 час при 100°, упаривают досуха, нагревают 8 час. при 100° и получают **I**, выход 89%, т. пл. 202—204° (из сп.). К 0,15 моля 2,4,6-триброманилина (**IX**) в 150 *мл* теплого $C_2H_5Cl$ добавляют 0,75 моля **VIII**, кипятят 4 часа и получают **II**, выход 34—41%, т. пл. 240—242° (разл.; из ацетона), или смесь 0,1 моля $C_6H_5COCl$ и 0,11 моля **VIII** в 50 *мл* ацетона кипятят 5 мин., приливают 0,1 моля **IX** в 150 *мл* ацетона, кипятят 45 мин., смешивают с 0,75 *л* ледяной воды, продукт отделяют, кипятят 6 мин. с 180 *мл* 3 н. NaOH, смешивают со льдом, р-р подкисляют и отделяют **II**, выход 65—75%. В р-р 0,25 моля диметил- или диэтилцианамида в 35 *мл* $C_5H_5N$ и 0,25 моля $N(C_2H_5)_3$ пропускают $H_2S$ (2 часа, 60°), разбавляют петр. эфиром и отделяют N,N-диметил- [выход 72%, т. пл. 162—163° (из воды)] или N,N-диэтил- [выход 56%, т. пл. 101—102° (из воды)] -тиомочевины. К охлажд. взвеси 0,02 моля **I** в 35 *мл* $CHCl_3$ приливают по каплям 0,01 моля $Br_2$ в 10 *мл* $CHCl_3$, отгоняют при 20° р-ритель, остаток растворяют в воде, приливают насыщ. р-р 0,02 моля NaBr и отделяют ДБГ **III**, выход 80%, т. пл. 129—130° (разл.; из сп.-HBr); дитозилат **III**, т. пл. 116—117° (разл.); дипикрат (ДПК) **III**, т. пл. 92—94° (разл.), растворяют в смеси $CH_3OH$-ацетон (1 : 2), приливают по каплям воду и отделяют безводн. ДПК, т. пл. 105—107° (разл.). Аналогично получают (указаны в-во и т. пл. в °С): **IV**, ДБГ 160—162 (разл.); **VIIа**, ДБГ 204—205, ДПК 119—120 (разл.); **VIIб**, ДБГ 185—187 (разл.), ДПК 120—121 (разл.); **VIIв**, ДБГ 209—210 (разл.), ДПК 104—105 (разл.); **VIIг**, ДПК 109—110 (разл.). Часть III см. РЖХим, 1954, 48017. Л. Щукина

32440. **Синтез и свойства шести изомерных тиоксиленолов.** **Барткус, Хотеллинг, Ньюуэрт** (Synthesis and properties of the six thioxylenol isomers. Bartkus E. A., Hotelling E. B., Neuworth M. B.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1185—1186 (англ.)

В результате взаимодействия диазотированных ксилидинов с этилксантогенатом К и последующего гидролиза получены тиоксиленолы общей ф-лы $(CH_3)_2C_6H_3SH$ (**I**) (перечислены положения $CH_3$-групп, выход в %, т. кип. в °С/50 *мм*): 2,3, 58, 132,2; 2,4, 48, 127; 2,5, 55, 126,3; 2,6, 47, 122; 3,4, 63, 132,5; 3,5, 54, 127,5. При пропускании воздуха через р-р 1 *г* **I** в 25 *мл* водн. $NH_3$ образовались перекрист. из водн. *изо*-$C_3H_7OH$ дисульфиды общей ф-лы $[(CH_3)_2C_6H_3S]_2$ (перечислены положения $CH_3$-групп, т. пл. в °С): 2,3, 99—99,5; 2,4, —; 2,5, 46,5—48; 2,6, 102,5—104; 3,4, 50—51; 3,5, —. Смесь 2,7 *г* **I**, 1,44 *г* $CH_2{=}CHCOOH$, 1,2 *г* NaOH и 25 *мл* воды кипятили 1 час; выделены следующие перекрист. из гексана β-(диметилфенилтио)-пропионовые к-ты общей ф-лы $(CH_3)_2C_6H_3SCH_2CH_2COOH$ (обозначения те же): 2,3, 94—95; 2,4, 81—82; 2,5, 101,5—102,5; 2,6, 90—91; 3,4, 70—71; 3,5, 65,5—66,5. А. Берлин

32441. **Разрыв C—S-связи при окислении тиола.** **Кол** (Cleavage of C—S bond during oxidation of thiol Cole E. R.), Chemistry and Industry, 1957, № 46, 1511 (англ.)

При окислении $4\text{-}NO_2C_6H_4SH$ (**I**) в щел. р-ре нерастворимый продукт р-ции (выход 80%) состоит из смеси 2 молей $(4\text{-}NO_2C_6H_4)_2S$ (**II**) и 1 моля $(4\text{-}NO_2C_6H_4S)_2$ (**III**). Образование **II**, сопровождающееся разрывом C—S-связи и окислением S-атома до сульфита и сульфата, вызывает повышенный расход $O_2$ (до 3-кратного кол-ва, требуемого для получения **III**). Наличие **II** устанавливают пробой смешения (т. пл. 135—137°) и окислением $CrO_3$ до $(4\text{-}NO_2C_6H_4)SO_2$, т. пл. 252—253°. Легкость образования **II** автор объясняет наличием $NO_2$-группы и предлагает ионный механизм окисления **I** до **II** и $SO_2$. В. Скородумов

32442. **Расщепление *п*-окси- и *п*-алкоксибензилсульфидов и -дисульфидов галоидоводородными кислотами.** **Гирер, Алфредссон** (Über die Spaltung von *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxybenzylsulfide und -disulfiden durch Halogenwasserstoffsäuren. Gierer Josef, Alfredsson Bo), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1240—1250 (нем.)

Ди-(*п*-окси- или *п*-алкоксибензил)-сульфиды и дисульфиды при действии конц. HCl (к-ты) или смеси к-т (смесь А), приготовленной из 160 *мл* конц. HJ, 160 *мл* конц. HCl и 45 *мл* 50%-ной $H_3PO_2$, нагретой 1 час в токе $N_2$, гладко расщепляются на *п*-окси- или *п*-алкоксибензилгалогениды (**I**) и $H_2S$, а *п*-окси- или *п*-алкоксибензилалкил (или арил)-сульфиды дают **I** и алкил- (или арил) меркаптаны (**II**). Алифатич. насыщ. сульфиды, дисульфиды и меркаптаны в аналогичных условиях не расщепляются, незамещ. в ядре дибензилсульфиды и дисульфиды расщепляются с незначительной скоростью. $H_2S$ или **II** отдувают $N_2$ и определяют иодометрич. титрованием. 191 *мг* ванилилэтилсульфида (**III**), 5 *мл* смеси А и 8 *г* фенола (р-ритель) нагревают в токе $H_2$, $C_2H_5SH$ улавливают в виде $(C_2H_5S)_2Hg$ (160 *мг*) 5%-ным р-ром $Hg(CN)_2$. Аналогично из вератрилэтилсульфида (**IV**) получают 181 *мг* $(C_2H_5S)_2Hg$. 127 *мг* ванилилфенилсульфида (**V**) разлагают 30 *мл* смеси А и реакционную массу перегоняют 30 мин. с водяным паром, из дистиллата после окисления р-ром $J_2$ получают дифенилдисульфид, т. пл. 58°. 230 *мг* 3,5,3′,5′-тетраметил-4,4′-диоксидибензилсульфида (**VI**) нагревают 30 мин. с 20 *мл* смеси А в токе $N_2$, выделяют 53 *мг* мезитола (**VII**), т. пл. 68—69° (из 50%-ного $CH_3OH$). 3,5-диметил-4-оксибензиловый спирт частично восстанавливается смесью А в **VII**, который идентифицирован в виде 2,4,6-триметилфеноксиуксусной к-ты, т. пл. 139,5—141°. Приведены кривые кинетики расщепления диванилил- (**VIII**) и дивератрилсульфидов (**IX**) и соответствующих дисульфидов (**X**, **XI**) конц. HCl и смесью А. 0,57 *г* $3\text{-}CH_3O\text{-}4\text{-}HO$ (или $CH_3O$) $\text{-}C_6H_3CH(C_2H_5)SCH_2COONa$ за 1 час нагревания с 40 *мл* конц. HCl в токе $H_2$ расщепляются на 94% (окисление продуктов р-ции иодом дает дитиогликолевую к-ту). Соответствующие β- и γ-производные не расщепляются. 197 *мг* дивератрилового эфира переведены действием HCl (газа) в абс. бензоле в вератрилхлорид (**XII**), выход 91%, т. пл. 48—49,5°. **IX** в таких условиях не расщепляется. **VIII** и **IX** получены по описанномоу методу (РЖХим, 1955, 34442). Синтез **VI** осуществлен нагреванием $(CH_3)_2\text{-}4\text{-}HOC_6H_2CH_2OH$ в р-ре $Na_2S + H_2S$ 8 час. при 100° под давлением, выход 63%, т. пл. 97—97,5°. 3,7 *г* циннамилбромида в 50 *мл* абс. спирта действием 2,6 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 70 *мл* абс. спирта (5 дней) переведены в 2,67 *г* дициннамилсульфида, т. пл. 33—34°, аддукт с $HgCl_2$, т. пл. 112—113° (разл.). **VIII** с $(CH_3CO)_2O$ в $C_5H_5N$ (1 : 1) дает диацетат, выход 73%, т. пл. 116—117,5°. Аналогично получены ацетат **III** (**IIIа**), диацетат **VI**, т. пл. 128,5—129°, диацетат **X**, т. пл. 151—152°. Диацетат **III** переведен окислением 30%-ной $H_2O_2$ в лед. $CH_3COOH$ (2 недели, ~20°) в сульфоксид, выход 72%, т. пл. 188°. Аналогично получены 3,5,3′,5′-тетраметил-4,4′-диацетоксидибензил- и дициннамилсульфоксиды, выход 93 и 57%, т. пл. 235—237°, 203° соответственно. 1,54 *г* $3\text{-}CH_3O\text{-}4\text{-}HOC_6H_3CH_2OH$ (**XIII**) переведены нагреванием 26 час. при 105° в

автоклаве с 5 *мл* $C_2H_5SH$ и 20 *мл* 1/15 *M* $Na_2HPO_4$ в III, выход 63%, т. кип. 100—130°/0,1 *мм*. Из 0,78 *г* XIII, 0,55 *г* тиофенола и 60 *мл* 1/15 *M* $Na_2HPO_4$ в 60 *мл* абс. спирта нагреванием 6 час. при 100° в автоклаве под $N_2$ получено 0,47 *г* V, т. пл. 92—93° 3-$CH_3O$-4-$CH_3COO$-$C_6H_3CH_2SC_2H_5 \cdot HgCl_2$, и 392 *мг* неочищ. IIIa в 3 *мл* спирта с 2 *мл* 25%-ного спирт. $HgCl_2$ дают IIIa · $HgCl_2$, выход 615 *мг*. IV получен р-цией 0,93 *г* XII в 6 *мл* абс. $C_6H_6$ с р-ром 0,12 *г* Na и 1 *мл* $C_2H_5SH$ в 20 *мл* спирта, выход 64%, т. кип. 140°/0,1 *мм*. Аналогично получены сульфиды (3,4-диметоксифенацил)-этил-, т. кип. 170°/0,1 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 186—187°; (3,4-диметоксифенацил)-фенил-, выход 97%, т. пл. 72—73°; ДНФГ, т. пл. 186—187°; циннамилэтил-, выход 82%, масло, аддукт с $HgCl_2$, т. пл. 90,5—91,5°, и циннамилфенил-, т. пл. 76,5—77,5° Ди-(3,4-диметоксифенацил)-сульфид (XIV) получен действием 1,5 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 70 *мл* абс. спирта на 2,6 *г* ω-бромацетоветратрона в 50 *мл* абс. спирта, выход 81%, т. пл. 134,5—136°. Подобным образом синтезирован *бис*-(α-метил-3-метокси-4-ацетоксифенацил)-сульфид, выход 77%, масло. 0,8 *г* XIV восстановлены 0,26 *г* $NaBH_4$ в 40 *мл* спирта до 0,47 *г* ди-[β-окси-β-(3,4-диметоксифенил)-этил]-сульфида, масло. [β-Окси-β-(3,4-диметоксифенил)-этил]-фенилсульфид, выход 87%, т. пл. 80—81°, и ди-[α-метил-β-окси-β-(3-метокси-4-оксифенил)-этил]-сульфид, выход 66%, получены аналогично. XI получен из X метилированием $(CH_3)_2SO_4$, выход 94%, т. пл. 81—82°. А. Грапов

**32443. Реакция сульфинилхлоридов с цинком. Бернард** (The reaction of sulphinyl chlorides with zinc. Barnard D.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4673—4675 (англ.)

Реакция между Zn и RSOCl (I) где R — алкил или арил, приводит к тиоловым эфирам сульфоновых к-т $RSO_2SR$ (II). Последние могут образоваться в результате перегруппировки первоначально возникающих неустойчивых дисульфоксидов RSOSOR. Предложен также свободно-радикальный механизм р-ции, согласно которому два сульфинильных радикала RSO · превращаются в результате переноса кислорода в свободные радикалы $RSO_2 \cdot$ и RS · или в ионы $RS-O_2$ и $RS^+$, попарное объединение которых приводит к II. Смесь 44 *г* $C_6H_5SO_2Cl$, 63 *г* безводн. $Na_2SO_3$ и 300 *мл* воды взбалтывают 2 часа при pH 8—9 (р-ция среды поддерживается периодич. прибавлением 50%-ного р-ра NaOH), подкисляют при 0° 60%-ной $H_2SO_4$ до начала выпадения $C_6H_5SO_2H$ (III) отделяют осадок $Na_2SO_4$, фильтрат разбавляют 40 *мл* воды и подкисляют до полного выделения III, выход 23 *г*, т. пл. 83—84°. Суспензию 12 *г* III в 50 *мл* абс. эфира обрабатывают при 0° 14 *мл* $SOCl_2$, прибавляют 25 *мл* $C_6H_6$, отгоняют р-ритель и избыток $SOCl_2$ при 10 *мм* и повторяют эту операцию с равным объемом $C_6H_6$, получают I ($R = C_6H_5$) (Ia), выход ~ 100%. При перегонке Ia в глубоком вакууме происходит иногда разложение продукта (со взрывом!). Аналогично получают I ($R = C_2H_5$) (Iб), т. кип. 47,5—48,5°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4978. Р-р Ia в 50 *мл* абс. эфира прибавляют при ~ 20° к суспензии 6 *г* Zn-пыли в 50 *мл* эфира и оставляют на ~ 12 час., получают II ($R = C_6H_5$), выход 96%, т. пл. 37,5—38,5° (из сп.-петр. эф., 1 : 10). Аналогично из 12,9 *г* Iб получают 7,12 *г* 88-ного II ($R = C_2H_5$), т. кип. 70°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,4998. При р-ции Ia с Zn-пылью в присутствии $(4\text{-}ClC_6H_4S)_2$ выделен 4-$ClC_6H_4SSC_6H_5$. А. Травин

**32444. Сульфирование фенола. Домбровский А. В., Денисенко В. П.**, Уч. зап. Черновицк. ун-т, 1956, 21, 78—80

Фенол (I) сульфируется комплексным соединением диоксана с $SO_3$ (II) только в орто-положение. Строение 2-$HOC_6H_4SO_3H$ (III) доказано переводом в пирокатехин щел. плавлением. К 0,11 моля I в 10,31 *г* $C_2H_4Cl_2$ при < 22° прибавляют по каплям II, приготовленный из 8,8 *г* $SO_3$ и 7,68 *г* диоксана (Домбровский А. В., Ж. общ. химии, 1952, 22, 2139), размешивают с 25 *г* $BaCO_3$ и 100 *мл* воды, фильтрат упаривают и высушивают в вакууме над $H_2SO_4$, выход III 91%. В. Скородумов

**32445. 4-карбоксибензолсульфамид (*п*-сульфамидобензойная кислота). Кельгор** (4-Karboksybenzolsulfonamid (*p*-Sulfamidobenzoesyre)). Kjeldgaard Kai), Farmac. tid., 1957, 67, № 37, 481—483 (датск. рез. англ.)

Окислением 70 *г* *п*-толуолсульфамида (I), т. пл. 136—138°, действием $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ получено 53 *г* *п*-сульфамидобензойной к-ты (II). I синтезирован действием $H_2O_2$ на 100 *г* хлорамина T, выход I 78 *г*. 12 *г* II, т. пл. 275,9° (разл.), получено также восстановлением 20 *г* *п*-карбоксибензолсульфохлорида Zn в щел. среде. Л. Песин

**32446. Арилсульфонильные производные 2,4-диаминотолуола. Хшонщевская, Котлер, Мечниковская-Столярчик, Удор, Пизонь** (Pochodne arylosulfonylowe 2,4-dwuaminotoluenu. Chrząszczewska A., Kotler J., Miecznikowska-Stolarczyk W., Ódor G., Pizoń S.), Acta chim. Łódzkie towarz. nauk., 1956, 2, 79—85 (польск.; рез русск., англ.)

Изучена р-ция ацилирования 2,4-диаминотолуола (I) при помощи *м*-$O_2NC_6H_4SO_2Cl$ (II) с целью получения моноацильных производных, могущих служить исходными для синтеза светопрочных красителей. Установлено, что при конденсации I и II в присутствии в-в, связывающих HCl ($C_5H_5N$, $Na_2CO_3$, $CH_3COONa$), образуется почти исключительно 2,4-(*м*-$O_2NC_6H_4SO_2NH)_2C_6H_3CH_3$, т. пл. 155—156°, независимо от соотношения I : II и от р-рителя. Найдены условия получения из I и II 2-(3′-$O_2NC_6H_4SO_2NH$)-4-$H_2NC_6H_3CH_3$ (III) и 2-$H_2N$-4-(3′-$O_2NC_6H_4SO_2NH$)$C_6H_3CH_3$ (IV). Для подтверждения строения IV он восстановлен до амина (V) который получен также встречным синтезом. Красители, полученные сочетанием IV с различными диазотированными аминами или сочетанием диазотированного V с Аш- или гимма-кислотой обладают низким качеством. Диазотирование V проводят при т-ре < 0° в большом избытке к-ты (во избежание немедленного сочетания с остающимся в р-ре V). К 0,45 моля I в 200 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 0,19 моля II при < 40°, перемешивают 3 часа, по охлаждении добавляют воду до помутнения, фильтруют (р-р A), осадок растворяют в 20%-ной HCl, осаждают $NaHCO_3$, получают IV, выход 80%, т. пл. 166—167° (из воды). Из р-ра A через несколько дней кристаллизуется III, т. пл. 156—157°. К кипящей смеси 0,36 *г-атома* Fe-опилок, 200 *мл* 50%-ного $CH_3OH$ и 0,17 моля лед. $CH_3COOH$ прибавляют по каплям 0,065 моля IV в 100 *мл* $CH_3OH$, кипятят 2 часа, нейтрализуют 20 *г* $NaHCO_3$ в 100 *мл* воды, фильтруют горячим, отгоняют ~ 75% $CH_3OH$, прибавляют 500 *мл* воды, нейтрализуют HCl (к-той) получают V, выход 58%, т. пл. 142—143° (из воды). 0,25 моля *п*-толуидина в 250 *г* конц. $H_2SO_4$ при < 0° нитруют смесью 16 *г* конц. $HNO_3$ и 34 *г* конц. $H_2SO_4$, через 40 мин. выливают на лед, осадок разлагают 15 *г* $Na_2CO_3$, получают 2-$O_2N$-4-$H_2NC_6H_3CH_3$, выход 67%, т. пл. 78° (из воды). К 0,1 моля последнего в 300 *мл* воды, содержащей 10 *г* $CH_3COONa$, при 50—60° порциями прибавляют 0,096 моля II, выдерживают 1 час, получают 2-$NO_2$-4-(3′-$NO_2C_6H_4SO_2NH$)$C_6H_3CH_3$ (VI), выход 81%, т. пл. 124—125° (из сп.). 0,03 моля VI в 100 *мл* $CH_3OH$ восстанавливают (см. восстановление IV), получают V, выход 72%. В. Скородумов

**32447. Синтез *п*-аминобензолсульфонилбутилмочевины, *п*-толуолсульфонилбутилмочевины и других соединений, обладающих гипогликемическим дей-**

ствием. **Грыглевский** (Synteza *p*-aminobenzenosulfonylobutylomocznika, *p*-toluenosulfonylobutylomocznika oraz innych zwiazków o działaniu hipoglikemicznym. Gryglewski Ryszard), Dissert. pharmac. PAN, 1957, 9, № 3, 205—211 (польск.; рез. русск., англ.)

Синтезированы в-ва, применяемые при лечении диабета, *n*-$RC_6H_4SO_2NHCONHC_4H_9$, где $R = CH_3$ (I) и $R = NH_2$ (II), и их аналоги. К 500 *г* 15%-ного р-ра $COCl_2$ в толуоле добавляют при т-ре от —5 до —10° за 3,5 часа 225 *г* *н*-$C_4H_9NH_2$, через 1 час фильтруют, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* абс. спирта, упаривают до 0,5 объема, добавляют 50 *мл* воды, получают $(C_4H_9NH)_2CO$, общий выход 63,8%, т. пл. 73—75° (из эф.- петр. эф.). Продукт перегоняют в токе сухого HCl, затем в токе светильного газа, получают *н*-$C_4H_9NHCOCl$ (III), выход 66,9%, т. кип. 114—116°. Аналогично получают (*изо*-$C_3H_7NH)_2CO$, выход 79,1%, т. пл. 193° (из сп.), и *изо*-$C_3H_7NHCOCl$ (IV), выход 64,5% т. кип. 85°. 15 *г* Na—соли *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NH_2$ (V, *о*-изомер VI), 11,25 *г* III и 40 *мл* абс. $C_6H_6$ нагревают 4 часа, р-ритель отгоняют, остаток извлекают кипящей водой, вытяжку подкисляют 10%-ной $HNO_3$, осадок вновь экстрагируют водой, из объединенных остатков получают I, выход 70,5%, т. пл. 128—129,5° (из абс. сп.). Кипятят 2 часа 36 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$, 4,8 *г* S в 150 *мл* спирта и 31,5 *г* *n*-$ClC_6H_4NO_2$ в 50 *мл* спирта, через 12 час. (~0°) фильтруют, осадок растирают с 50 *мл* спирта, фильтруют, извлекают кипящей конц. $CH_3COOH$, получают (*n*-$O_2NC_6H_4S)_2$ (VII), выход 64,3%, т. пл. 181° (из ацетона). Смесь 30,8 *г* VII, 92,8 *г* конц. HCl, 57,2 *г* $C_6H_6$ и 42,2 *г* 47%-ной $HNO_3$ нагревают 30 мин. при 55°, затем 1 час при 60°, органич. слой упаривают до 0,5 объема, фильтруют, добавляют 50 *мл* петр. эфира, получают *n*-$O_2NC_6H_4SO_2Cl$, выход 48%, который превращают в Na-соль *n*-$O_2NC_6H_4SO_2NH_2$. К 5 *г* последней в 10 *мл* абс. $C_6H_6$ добавляют за 1 час при нагревании 3,31 *г* III в 10 *мл* абс. $C_6H_6$, кипятят 12 час., отгоняют $C_6H_6$, остаток извлекают кипящим абс. спиртом, вытяжки упаривают до 10 *мл*, получают *n*-нитроаналог II, выход 19,4%, т. пл. 169—170°. 1 *г* последнего в 50 *мл* спирта восстанавливают над 0,2 *г* 5%-ного Pd/C (6 час., 2,5 *ат* $H_2$, на холоду), получают II, выход 94,4%, т. пл. 142° (из 50%-ного сп.). 5 *г* VI, 3,84 *г* III и 20 *мл* абс. $C_6H_6$ нагревают 10 час., упаривают досуха, кипятят с 20 *мл* абс. спирта, охлаждают до —5° (2 часа), фильтруют осадок извлекают кипящей водой, получают орто-аналог I, выход 25%, т. пл. 165,5° (из сп.). Смесь 5 *г* V, 3,45 *г* IV и 10 *мл* абс. $C_6H_6$ нагревают 6 час., упаривают досуха, извлекают кипящим абс. спиртом, упаривают до 100 *мл*, получают *n*-$CH_3C_6H_4SO_2NHCONHCH(CH_3)_2$ (VIII), выход 61,2%, т. пл. 146° (из абс. сп.). Аналогично из VI и IV получают орто-аналог VIII, выход 18,1%, т. пл. 173,5° (из 70%-ного сп.). При конденсации 38,5 *г* KNCO с 50 *г* *н*-$C_4H_9NH_2 \cdot HCl$ в 50 *мл* воды (нагревают 30 мин.) получают бутилмочевину, выход 67,7%, т. пл. 96° (из бзл.). Т. Амбруш

32448. **Полициклические ароматические углеводороды. Часть IV. Синтез некоторых производных 4-метил-1,2-бензантрацена. Ганди, Чандер, Виг, Мукхерджи** (Polynuclear aromatic hydrocarbons. Part IV. Synthesis of some 4-methyl — 1 : 2-benzanthracene derivatives. Gandhi R. P., Chander K., Vig O. P., Mukherje S. M.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 3, 163—168 (англ.)

Синтезированы 1′,4-диметил (I)-, 2′,4-диметил (II)-, 3′, 4-диметил (III)- и 4,5,8-триметил (IV)-1,2-бензантрацен. I—III получены конденсацией 2-аллил-X-метилциклогексанона (V), где всюду **а** X = 6, **б**, X = 5 и **в** X = 4, с тетралином (VI) в присутствии $AlCl_3$ с последующим восстановлением образовавшегося 2-[β-метил-β-(тетралил-6)-этил] -X- метилциклогексанона (VII) до 2-[β-метил-β-(тетралил-6)-этил]-X-метилциклогексанола (VIII), циклизацией VIII в Y′, 2′,4-диметил-1,2,3,4,5,6,7,8,1′,2′,3′,4′- додекагидро-1,2-бензантрацен (IX) и дегидрированием IX до I—III. Аналогично из 2-аллилциклогексанона (X) и 1,4-диметил-VI (XI) получен IV. Предложено, что при циклизации соответствующих циклогексанолов типа VII возможно образование как додекагидробензантраценов типа VIII, так и соответствующих спиранов типа (XII) или одновременно обоих (ср. J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 959), дающих при дегидрировании одни и те же соответствующие производные бензантрацена (ср. РЖХим,

$CH_3$ $CHCH_3$ XII

1954, 16281; 1956, 28988). Показано, что VIIIа циклизуется исключительно в IXа, не образуя XII, так как дегидрирование XII благодаря стерич. препятствию $CH_3$-группы должно было бы сопровождаться перегруппировкой и образованием III вместо I, что опровергается экспериментом. К 100 *г* VI постепенно 80 мин., 55°) добавляли одновременно 17,5 *г* $AlCl_3$ и 1 *г* Vа, через 5 час. (0—5°) разлагали HCl и эфиром экстрагировали VIIа, выход 48%, т. кип. 200—205°/5 *мм*. 7 *г* VIIа в 40 *мл* $(CH_3)_2CHOH$ (XIII) восстанавливали (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ (XIV) (из 2,5 *г* Al), перегонкой выделили VIIIа, выход 85%, т. кип. 212—215°/6 *мм*. 5 *г* VIIIа обработали 7 *мл* конц. $H_2SO_4$ (0—5°), получили 64% IX, Y = 1′, т. кип. 177—180°/3 *мм*, 2 *г* которого нагревали 4 часа при 300—320° с 0,2 *г* 30%-ного Pd/C извлекли эфиром. После отгонки эфира из остатка выделили I в виде пикрата (ПК), т. пл. 147° (из сп.); из ПК получен I, выход 68%, т. пл. 161° (из бзл.-сп.). Аналогично из 12 *г* Vб, 120 *мл* VI и 21,4 *г* $AlCl_3$ получен VIIб, выход 49%, т. кип. 205—208°/4 *мм*; из 10 *г* Vв, 100 *мл* VI и 18 *г* $AlCl_3$ образуется VIIв, выход 80%, т. кип. 195—200°/5 *мм*, $n^{29}D$ 1,5672, и из 15 *г* X, 35 *г* XI и 26,8 $AlCl_3$ получен 2-[β-метил-β-(1,4-диметилтетралил-6)-этил]-циклогексанон (XV), выход 36,5%, т. кип. 200—205/2 *мм*. По предыдущему восстановлением 7 *г* VIIб (или VII в или XV) в 35 *мл* XIII действием XIV получены соответственно VIIIб, выход 85%, т. кип. 200—202°/4 *мм*; VIIIв, выход 85%, т. кип. 209—212°/5 *мм*, $n^{29}D$ 1,5360, и 2-[β-метил-β-(1,4-диметилтетралил-6)-этил]-циклогексанол, выход 83%, т. кип. 210—215°/6 *мм*. Из соответствующих циклогексанолов аналогично IX, Y = 1′, получены IX, Y = 2′, выход 66,6%, т. кип. 182—185°/5 *мм*, IX; Y = 3′, выход 80%, т. кип. 175—177°/3 *мм*, $n^{28}D$ 1,5712, и 4,5,8-триметил-1,3,4,5,6,7,8,1′,2′,3′,4′-додекагидро-1,2-бензантрацен, выход 63,7%, т. кип. 175—178°/5 *мм*. Дегидрированием этих соединений аналогично I получены (даны в-во, выход в %, т. пл. в °С): II, 70, 181 (из бзл.-сп.), ПК, т. пл. 151—152° (из сп.); III 73,2, 145—146 (из бзл.-сп.), ПК, т. пл. 179—180° (из сп.); IV, 73,7, 74—75 (из бзл.-сп.). Vа, выход 86,8%, т. кип. 82—85°/7 *мм*, получен гидролизом 5%-ным KOH (4 часа, 50—55°) 2-аллил-2-формил-6-метилциклогексанона (XVI), а Vв — гидролизом 2-аллил-2-формил-4-метилциклогексанона (XVII) выход 88%, т. кип. 95—98°/8 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 85° (из сп.). $NaNH_2$ (из 4 *г* Na) в 100 *мл* $C_6H_6$ постепенно добавляли (5—10°) к 20 *г* 3-метилциклогексанона, через час (20°) нагревали 3 часа на паровой бане и добавляли (0—5°) 32 *г* $CH_2 = CHCH_2J$ (XVIII); через 1 час. кипятили 8 час., разлагали водой, эфиром экстрагировали Vб, выход 51,6%, т. кип. 85—90°/5 *мм*; ДНФГ, т. пл. 132—133° (из этилацетата-сп.). К $C_2H_5ONa$ (3,3 *г* Na, 10 *мл* абс. спирта и 200 *мл* $C_6H_6$) прилили по каплям 20 *г* 2-формил-

6-метилциклогексанона, через ~12 час. добавили 26 *г* XVIII, через 1 час нагревали при ~100° 8 час., обработали водой и из бензольного слоя перегонкой выделили XVI, выход 62,2%, т. кип. 90—95°/7 *мм*. 16 *г* 2-формил-4-метилциклогексанона (**XIX**) и 4,5 *г* K в 200 *мл* *изо*-$C_4H_9OH$ оставляли на ~12 час., добавляли 22 *г* **XVIII**, через 1 час кипятили 8 час. при ~100°, выход XVII 70%, т. кип. 110—115°/5 *мм*. К $C_2H_5ONa$ (из 7 *г* Na) в 200 *мл* $C_6H_6$ добавили 30 *г* $HCOOC_2H_5$, через 2 часа добавили 23 *г* 4-метилциклогексана в 50 *мл* $C_6H_6$, через 6 час. выделили **XIX**, выход 60%, т. кип. 90°/5 *мм*. Часть III см. РЖХим, 1957, 41103.

Г. Крюкова

32449. **Реакции 9-хлорметиленфлуорена с бутил- и фениллитием. Кертин, Флинн, Найстром, Ричардсон** (Reaction of 9-chloromethylenefluorene with butyl- and phenyllithium. Curtin D. Y., Flynn E. W., Nystrom R. F., Richardson W. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 44, 1453—1454 (англ.)

При р-ции 9-хлорметиленфлуорена (I) с $C_4H_9Li$ в эфире (4 часа, 26°) образуются 9-пентилиденфлуорен, выход 7%, и в-во, выход 46%, для которого по данным УФ-спектра и р-циям предположено строение (II). $C_6H_5Li$ при р-ции с I (6,5 часа, 0°) дает только кумулен.

Л. Щукина

32450. **Некоторые реакции 3,3-*бис*-(хлорметил)-оксэтана. Кемпбелл** (Some reactions of 3,3-*bis*(chloromethyl) oxetane. Campbell Tod W.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1029—1035 (англ.)

Показано, что при р-ции 3,3-*бис*-(галоидометил)-оксэтана [3,3-*бис*-(галоидометил)-триметиленоксида (Ia R = Cl, б R = Br, в R = J)] с нуклеофильными реагентами получаются в-ва типа $CH_2CH_2OC(CH_2R)CH_2R'$ (IIа—з). Некоторые из образующихся II превращаются затем в спирановые соединения (III). При р-ции Iб с $Na_2S$, Ia с $O(CH_2CH_2SH)_2$ и диоксаспирогептана (IV) с терефталоилхлоридом образуются только полимеры; Ia и Iв дают сополимеры. Ia получен по известному способу (РЖХим, 1956, 65171), т. кип. 101°/27 *мм*, 65°/5 *мм*; Iб — см. Govaert F. и др. Naturw. Tijnschr. Belg., 1940, 22, 73), т. кип. 125°/23 *мм*. Iв получен 15,5 *г* Ia и 35 *г* NaJ в 150 *мл* $CH_3COC_2H_5$ (кипячение 24 часа), выход) 89% т. пл. 50° (из циклогексана). Полимеры из Iб и Iв получены аналогично полимерам из Ia, т. пл. 220 и 290°. Сополимеры Ia и Iв получены при различном соотношении компонентов 3,05 : 1,00; 1,02 : : 2,00; 2,00 : 1,00; 1,08 : 1,00; т. пл. в °С: 163, 240, 185 и 210 соответственно. 10 *г* Ia и 7 *г* NaCN в 25 *мл* спирта кипятят 24 часа и получают IIа (R = R′ = CN), выход 40%, т. пл. 76,5°. Na-малоновый эфир (из 53 *г* малонового эфира (V) и 7,6 *г* Na в 200 *мл* спирта) добавляют к кипящему р-ру 50 *г* Ia и 100 *г* **V** в 100 *мл* спирта; перегонкой выделены 31 *г* III, т. кип. 105—107°/1,1 *мм*. Из 50 *г* Ia в 250 *мл* жидкого $NH_3$ (80°, 8 час.) выделен монохлоргидрат IIб (R = R′ = $NH_2$); р-р последнего в 50%-ном $CH_3OH$ насыщают HCl и отделяют дихлоргидрат (ДХГ) IIб, выход 55—75%, т. пл. 249. ДХГ **IIб** обрабатывают насыщ. р-ром $K_2CO_3$ и отделяют IIб, т. кип. 75,5°/0,5 *мм*; дибензоат IIб, т. пл. 168—169°; фенилуретан, т. пл. 164—165° (из сп.). 0,2 моля Ia в 150 *мл* спирта и 0,4 моля $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 100 *мл* воды кипятят ~16 час., разбавляют равным объемом спирта и отделяют $IIв \cdot 3H_2O$ (R = R′ = $S_2O_3Na$) (ди-соль Bunte), выход 57 *г* (из 85%-ного спирта). При гидролизе **IIв** разб. HCl, а также гидролизе неочищ. продукта р-ции 15,5 *г* **Ia** и 49,6 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, были выделены, вероятно, 2,3,4-тритиа-8-оксаспиро-[5,5]-нонан (**VI**), т. кип. 115—120°/2,5 *мм*, т. пл. 90—91° (из $CH_2Cl_2$-$C_6H_{14}$) и полимеры. Образование **VI** приписано р-ции **IIв** с S, выделяющейся из $Na_2S_2O_3$ в кислой среде. К горячему р-ру 20 *г* NaSCN в 250 *мл* ацетона добавляют 31 *г* **Ia** в 100 *мл* ацетона и кипятят 2 суток, перегонкой выделены **Ia**, 5,9 *г* **IIг** (R = Cl, R′ = SCN), т. пл. 81,8—82,1° (из абс. сп.), т. кип. 115°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5298, и 2,5 *г* **IIд** (R = R′ = SCN), т. пл. 81,8—82,1° (из абс. сп.). При бо́льшем соотношении NaSCN : Ia образуется только **IIд**. К 31 *г* **Ia** и 11 *г* $C_6H_5SH$ (VII) в 200 *мл* абс. спирта добавляют 2,3 *г* Na в 50 *мл* спирта, кипятят 3 часа и выделяют 11 *г* **Ia** и 23 *г* IIе (R = Cl, R′ = $SC_6H_5$), т. кип. 144°/1,3 *мм*. Аналогично проводят р-цию при соотношении **Ia** : **VIII** : Na = 15,5 *г* : 22 *г* : 4,6 *г*; продукт р-ции растворяют в 100 *мл* $CH_3COOH$, добавляют 50 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ (3 часа ~20°, 2 часа 100°), выливают в воду и отделяют IIж (R = R′ = $SO_2C_6H_5$), выход 19,5 *г*, т. пл. 159—159,5° (из абс. сп.). 11,5 *г* Na растворяют в 500 *мл* абс. спирта ($N_2$), р-р насыщают $H_2S$, добавляют еще 11,5 *г* Na, а затем 77,5 *г* **Ia**, кипятят 24 часа и отделяют 2-окса-6-тиаспиро-[3,3]-гептан (**VIII**) выход 20%, т. кип. 60°/3 *мм*. **VIII** (7,5 *г*) окисляют $H_2O_2$ в $CH_3COOH$ до сульфона (**IX**), выход 4,7 *г* т. пл. 161—162° (из $CH_3OH$), дающего полимер с т. пл. ~220°. В присутствии $BF_3$ в р-ре $SO_2$ при —50° 15,5 *г* **Ia** и 34 *г* $C_5H_{11}N$ нагревают 20 час. на водяной бане, кристаллич. массу обрабатывают щелочью и экстрагируют $C_6H_6$ и получают IIз (R = R′ = $NC_5H_{11}$), выход 8 *г*, т. кип. 145°/3 *мм*; дипикрат, т. пл. 180—185°. 0,5 *г* **Ia** и 0,45 *г* $C_6H_5COCl$ нагревают 16 час. при 110° в запаянной трубке и получают β,β,β-*трис*-(хлорметил)-этилбензоата (X), выход 0,86 *г*, т. пл. 77° (из водн. $CH_3OH$). **X** получен также из $(ClCH_2)_3CCH_2OH$ и $C_6H_5COCl$ в $C_5H_5N$. Из **Iб** и $C_6H_5COBr$ получен β,β,β-*трис*-(бромметил)-этилбензоат, выход 77%, т. пл. 99,5—100° (из $C_6H_{14}$). Описано получение **V** (т. кип. 170—172°) из дихлорпентаэритрита. Приведены ИК спектры всех полученных соединений.

И. Леви

32451. **Исследования расщепления фуранового кольца. I. Образование левулиновой кислоты из фурфурилового спирта. Биркофер, Дуц** (Untersuchungen über die Aufspaltung des Furanringes. I. Lävulinsäurebildung aus Furfurylalkohol. Birkofer Leonhard, Dutz Rudolf), Liebigs Ann. Chem., 1957, **608**, № 1—3, 7—17 (нем.)

Метилированием фурфурилового спирта (I) метанольного р-ра HCl получены метиловый эфир (МЭ) I, 4,5-диметокси-4,5-дигидросильван (II), 2,4,5-триметокситетрагидросильван (**III**), МЭ левулиновой к-ты (**IV**) и диметилацеталь α-метоксилевулинового альдегида (V). Строение **V** доказано окислением в β-ацетилакриловую к-ту. При каталитич. воздействии H+ V превращен в IV в β-ацетилакролеин (VI). Кипятят в атмосфере $N_2$ 17 *мл* $CH_3COCl$, 142 *мл* I и *г* гидрохинона в 1840 *мл* абс. $CH_3OH$, по охлаждении добавляют ~ 66 *мл* 4 н. р-ра $CH_3ONa$ в $CH_3OH$ (pH 7) и разгонкой получают МЭ **I**, т. кип. 130°, $n^{20}D$ 1,4532; IV, т. кип. 78—80°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4231, и **V**, т. кип. 94—95°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4247. Кипятят фракцию с т. кип. 75—78°/11 *мм* с 12%-ным KOH, экстрагируют эфиром и получают II, т. кип. 58—61°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4440, и III, т. кип. 74,5°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4241. К р-ру 2 *г* 2,4-динитрофенилгидразина (VII) в 20 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 130 *мл*

воды добавляют 1 *г* V в 50 *мл* воды и получают *бис*-2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) α-метоксилевулинового альдегида (VIII), т. пл. 221° (разл.; из этилацетата). Аналогично из V и VIII в безводн. среде получают *бис*-ДНФГ VI (IX), т. пл. 271° (из $C_6H_5NO_2$-*о*-$CH_3C_6H_4OH$), и ДНФГ IV, т. пл. 141°. В водн. среде II и III с VII дают VIII, а в безводн.— IX. Кипятят 10 мин. 7,5 *г* V с 150 *мл* 0,025 н. $H_2SO_4$, по охлаждении добавляют 37,5 *мл* 0,1 н. KOH (рН 7) и $Ag_2O$ (из 30 *г* $AgNO_3$), размешивают 15 час., нагревают до кипения, смесь фильтруют горячей, фильтрат подкисляют разб. HCl, кипятят 10 мин. и выделяют β-ацетилакриловую к-ту, т. пл. 122—124° (из бзл.-лигр.). Р. Журин

32452. **Исследования расщепления фуранового кольца. II. Диметилацеталь 2-метокси-4-оксивалерьянового альдегида и продукты его превращения. Биркофер, Дуц** (Untersuchungen über die Aufspaltung des Furanringes II. 2-Methoxy-4-hydroxy-valeraldehyd-dimethylacetal und seine Umlagerungsprodukte. Birkofer Leonhard, Dutz Rudolf), Liebigs Ann. Chem., 1957, 608, № 1—3, 17—21 (нем.)

Гидрированием диметилацеталя (ДА) α-метоксилевулинового альдегида (I) получен ДА 2-метокси-4-оксивалерианового альдегида (II), который действием $H^+$ последовательно превращен в 4,5-диметокситетрагидросильван (III) и 4-метокси-5-окситетрагидросильван (IV) и (*транс*-элиминирование $CH_3OH$) в γ-валеролактон (V). Пиролизом IV (*цис*-элиминирование $CH_3OH$) получен 4,5-эпокситетрагидросильван (VI), который также переведен в V. Р-р 30 *мл* I в 40 *мл* $CH_3OH$ гидрируют над скелетным Ni, фильтруют и получают II, т. кип. 105—106°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4302; 1,4-дифталевый эфир, т. пл. 83° (из лигр.). Дают стоять 7 дней под $N_2$ при 20° 15 *мл* II в 150 *мл* 0,5 н. $H_2SO_4$, добавляют р-р $NaHCO_3$ (рН 7), насыщают NaCl, экстрагируют эфиром и получают III, т. кип. 52°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4200, и IV, т. кип. 93—94°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4412. Нагревают 4,5 часа при 155° 9 *мл* IV с безводн. $CaCl_2$, по охлаждении под $N_2$ добавляют 5 *мл* абс. эфира и получают VI, т. кип. 40°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4299. Нагревают 3 часа при 98° 59,4 *мг* IV с 0,5 *мл* 0,5 н. $H_2SO_4$, разбавляют водой в 50 раз, добавляют 0,1 н. KOH, нагревают 45 мин. до кипения, через ~12 час. избыток KOH оттитровывают 0,1 н. $H_2SO_4$ и получают V, выход 69,1%. Аналогично из VI получают V, выход 40,1%. Р. Журин

32453. **Изучение оксидигидрофуранов. VI. Взаимодействие 5,5-диметил-2,4-дифенил-2-оксидигидрофурана-2,5 с 2,4-динитрофенилгидразином. Венус-Данилова Э. Д., Павлова Л. А., Фабрицы А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2423—2429

В продолжение предыдущей работы (см. сообщение V, РЖХим, 1957, 30597) изучено взаимодействие 5,5-диметил-2,4-дифенил-2-оксидигидрофурана-2,5 (I) с 2,4-динитрофенилгидразином (II) в различных условиях. При воздействии спирт. р-ра II на I в присутствии $H_2SO_4$ получена сернокислая соль 2,4-динитрофенилгидразиногидразона (ГГ) 2-метил-3,5-дифенилпентен-3-ол-2-она-5 (III). Уксуснокислый р-р II с I дает ГГ III, а взаимодействие II с I в присутствии HCl (к-ты) приводит к 2,4-динитрофенилгидразону (ДНФГ) III. Показано, что полученные в-ва способны к частичным взаимным превращениям. Приведены спектры поглощения полученных в-в. К р-ру 0,4 *г* I (т. пл. 101°) в 10 *мл* спирта приливают р-р 0,4 *г* II и 2 *мл* конц. $H_2SO_4$ в 3 *мл* воды и 10 *мл* спирта, через 2 часа осадок промывают водн. спиртом и водой до отсутствия $SO_4^{2-}$ в промывных водах и получают ГГ III, т. пл. 156—157° (разл.). Перекристаллизацией ГГ III из спирта с небольшим кол-вом этилацетата или из лед. $CH_3COOH$ получают ДНФГ III, т. пл. 167—168° (разл.). Если осадок, полученный описанным методом, промывают сухим спиртом, затем абс. эфиром, то получают сульфат ГГ III, т. пл. 178—179° (разл.). К р-ру 2,5 *г* I в 50 *мл* спирта прибавляют р-р 2,5 *г* II в 125 *мл* спирта и 2,5 *мл* конц. HCl, через 20 мин. осадок промывают водой до отсутствия в промывных водах $Cl^-$ и получают ДНФГ III, выход 76%. К р-ру ДНФГ III в спирте прибавляют р-р II, нагревают несколько минут до кипения и по охлаждении отделяют сульфат ГГ III. Нагревают 2 часа до кипения смесь 1,5 *г* ДНФГ III, 8 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 25 *мл* конц. HCl и 25 *мл* воды, через 24 часа осадок промывают водой, фильтрат разбавляют до 150 *мл*, олово осаждают электролизом, фильтрат упаривают и получают солянокислую соль 1,2,4-триаминобензола, выход 0,8 *г*. К р-ру 0,9 *г* I в 40 *мл* 80%-ной $CH_3COOH$ приливают 45 *мл* насыщ. р-ра II в 75%-ной $CH_3COOH$ и через 24 часа отделяют изомер ГГ III (IV), выход 68—76%, т. пл. 162—163° (разл.). Кипятят IV с лед. $CH_3COOH$ и получают ДНФГ III. К р-ру 0,25 *г* IV в 15 *мл* спирта прибавляют 3 *мл* воды и 2 *мл* $H_2SO_4$, смесь 3 мин. нагревают, фильтруют, оставляют на ~16 час. и получают сульфат ГГ III. Р. Журин

32454. **Реакции фтальальдегидной кислоты. Уилер, Янг, Эрли** (Reactions of phthalaldehydic acid. Wheeler D. D., Young D. C., Erley D. S.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 547—556 (англ.)

Изучены р-ции *о*-формилбензойной к-ты (I) со спиртами, тиоспиртами, аминами, амидами, сульфонамидами, мочевиной и ее производными, карбаматами и ангидридами к-т. I и ее 3-замещ. фталиды существуют в таутомерной форме лактона (II R = OH). I и II (R = OH) имеют одинаковые хим. свойства и отличаются высокой реакционной способностью, приведены их ИК-спектры, *п*-Формилбензойная к-та (III) получена фотохлорированием *п*-ксилола до смеси пента- и гексахлор-*п*-ксилолов, из которой дистилляцией выделена фракция с т. кип. 160—162°/10 *мм* и т. пл. 43—45° (из сп.); последующим кипячением с HCl, содержащей 10% $FeCl_3$, получена III, выход 43%, т. пл. 240°; оксим, т. пл. 215—216°. 1 моль I в 300 *мл* спирта кипятят 7 час., охлаждают и выливанием в холодную воду получают 3-этоксифталид, выход 73%, т. пл. 64—65° (из петр. эф.). Смесь 2,5 моля I и 1,25 моля этиленгликоля нагревают 2 часа при 140—145°/15 *мм*, затем 1 час при 210° и по охлаждении получают 3,3′-этилендиоксидифталид, т. пл. 86—89°. Смесь 0,2 моля 1-додецилтиолового спирта и 0,2 моля I кипятят при 105—115° 2 часа, выливают в воду и получают 3-*н*-додецилтиофталид, выход 99%, т. пл. 36—38°. Р-р 0,25 моля I и 0,25 моля $C_6H_5NH \cdot HCl$ в 125 *мл* воды нагревают 30 мин. при 95° и получают 3-анилинофталид (IV), выход 81%, т. пл. 180—181° (из водн. ацетона). Р-р 0,5 моля I в 100 *мл* теплого ацетона добавляют к теплому р-ру 0,5 моля анилина в 100 *мл* ацетона и после нагревания получают IV, выход 94% 0,3 моля I в 60 *г* 25%-ного водн. р-ра диметиламина (0,3 моля) нагревают 1 час до 95°, получают 3-диметиламидофталид, выход 77%, т. пл. 89—90°. 0,2 моля I и 0,2 моля дифениламина в 150 *мл* $C_6H_6$ нагревают 4 часа и получают 3-дифениламинофталид, выход 58%, т. пл. 137—138°. В охлажд. р-р 0,2 моля *н*-октиламина в 100 *мл* $C_6H_6$ небольшими порциями добавляют 0,4 моля I, нагревают 2 часа при 100° и получают 3,3′-октилиминодифталид, выход 84%, т. пл. 109—110°. Смесь 1 моля I и 1 моля ацетамида нагревают до 120° 30 мин. и получают 3-ацетамидофталид, выход 72%, т. пл. 218—220°. Смесь 0,43 моля I и 0,43 моля бензолсульфамида нагревают 3 часа до 130°, после охлаждения до

100° и выливания в воду выделяют 3-бензсульфамидофталид, выход 62%, т. пл. 178—180° (из сп.). Р-р 0,4 моля метилмочевины в 50 *мл* горячей воды добавляют к р-ру 0,4 моля I в 250 *мл* воды и по охлаждении получают 3-(3-метилуреидо)-фталид, выход 97%, т. пл. 229—230°. Р-р 0,5 моля этилкарбамата и 0,5 моля I в 250 *мл* бутанона-2 кипятят 4 часа, р-ритель отгоняют и выделяют этиловый эфир 3-оксофталанкарбаминовой к-ты, выход 74%, т. пл. 171—172°. Смесь 0,6 моля $(CH_3CO)_2O$ (V) и 0,5 моля I нагревают 3 часа при 140—160° и по охлаждении получают фталидилацетат, выход 96%, т. пл. 62—63°. Нагреванием смеси 0,4 моля I, 0,45 моля $C_6H_5COOH$ и 0,45 моля V (150—200°, 2,5 часа), получают фталидилбензоат, выход 48%, т. пл. 129—130° (из сп.). Получены следующие замещ. II (указаны R, выход в % и т. пл. в °C): $CH_2{=}CHCH_2O$, 70, —; $(CH_3)_2CHO$, 69, 61—62; $C_3H_7O$, 61, 32—33; $(CH_3)_3CO$, 62, 77—79; *цикло*-$C_6H_{11}O$, 73, 79—81; $C_6H_5CH_2O$, 79, 47—50; *n*-$CH_3(CH_2)_6CH_2O$, 93, —; $C_{16}H_{33}O$, 95, 65—66; $CH_3CH_2CH(CH_3)S$, 91, 47—48; *n*-$ClC_6H_4S$, 79, 120—121; $C_6H_5S$, 77, 102—103; 1,1,2,2-$CH_3$-$CH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2S$, 52, 65—66; $C_{16}H_{33}S$, 77, 68—69; $O(CH_2CH_2)_2N$, 99, 127—128; $(CH_3)_3CNH$, 84, 134—136; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2NH$, 80, 209—210; *o*-$ClC_6H_4NH$, 85, 170—171; *м*-$NO_2C_6H_4NH$, 74, 227—229; *n*-$OHC_6H_4NH$, 93, 181—183; *n*-$H_2NSO_2C_6H_4NH$, 97, 262—264; *o*-$HOOCC_6H_4NH$, 93, 211—212; $C_6H_5CH_2NH$, 99, 86—89; $C_6H_5N(CH_3)$, 93, 158—159; *n*-$CH_3COC_6H_4NH$, 97, 246—247; $C_6H_5N(CH_2CCl{=}CH_2)$, 85, 120—121; *o*-$C_2H_5OOCC_6H_4NH$, 70, 163—164; β-$C_{10}H_{10}NH$, 91, 208—209; *n*-$C_2H_5(CH_3)_2CC_6H_4NH$, 93, 200—202; $C_6H_5NHN(C_6H_5)$, 70, 196—198; $CH_3CSNH$, 42, 180—182; $C_2H_5CCl_2CONH$, 47, 169—171; *n*-$BrC_6H_4SO_2NH$, 94, 211—212, $C_6H_5CONH$, 89, 175—177; $C_6H_5CH_2CONH$, 75, 223—225; $CH_3(CH_2)_6CONH$, 69, 131—133; $NH_2CONH$, 96, 243—244; $C_2H_5NHCONH$, 99, 213—215; $C_6H_5NHCONH$, 88, 217—218; $C_6H_5CH_2NHCONH$, 50, 214—215; $C_2H_5COO$, 96, 72—74; *н*-$C_5H_{13}COO$, 96, 47—48, и 3,3′-замещ. дифталиды (VI) (указаны X, выход в % и т. пл. в °C): $OCH_2{\equiv}CCH_2O$, 78, 144—147; $OCH(CH_3)CH(CH_3)O$, 66, 188—190; NH, 57, 209—210; $N(CH_3)$, 78, 231—233; $N(CH_2CH_2Br)$, 77, 163—171; $N(CH_2CH_2OH)$, 88, 185—187; $N(CH_2CH{=}CH_2)$, 87, 153—154; $N(CH_2CH_2OCH_3)$, 64, 140—141; $N[CH(CH_3)CH_2CH_3]$, 81, 218—220; *n*-$NHC_6H_4NH$, 93, 258—261; N-(*цикло*-$C_6H_{11}$), 36, 188—190; $N(CH_2C_6H_5)$, 37, 140—141; $(C_4H_9)NCH_2CH_2N(C_4H_9)$, 70, 152—153; *n*-$NHC_6H_4CH_2C_6H_4NH$-*n*, 91, 190—192; $(C_6H_5CH_2)NCH_2NCH_2$-$C_6H_5)$, 85, 172—173; $N[C_2(CH_2)_{14}CH_3]$, 86, 91—92.

Ц. Гельфер

**32455. Реакции нафтохинонов с малоновым эфиром и его аналогами. IV. Синтез 2,3-дизамещенных 4,5-фталоилфуранов.** Пратт, Райс (Reactions of naphthoquinones with malonic ester and its analogs. IV. A synthesis of 2,3-disubstituted-4,5-phthaloylfurans. Pratt Ernest F., Rice Rip G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5489—5491 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (см. сообщение III, РЖХим, 1957, 60594) изучен синтез 2,3-дизамещ. 4,5-фталоилфуранов (Iа—е). Кипячением бензоилацетонитрила (II) с 2,3-дихлорнафтохиноном-1,4 (III) или с 2-окси-3-бромнафтохиноном-1,4 (IV) и $C_5H_5N$ в спирте получен Iа. Аналогично из ацетил-(V) или бензоилацетона (VI) и III в присутствии трибутиламина (VII) получены Iб и Iв. Циклизацией 3-(α-циано-α-бензоилметил)-2-хлорнафтохинона-1,4 (VIIIа) и его аналогов (VIIIб—д) в присутствии VII получены Iа—д. Строение Iб и Iг доказано омылением их до 2-окси-3-ацетонил- (IX) и 2-окси-3-фенацилнафтохинона-1,4 (X) соответственно. IX циклизуется в 2-метил-[1,2-b]-фуронафталиндион-4,5 (XI), который изомеризуется в Iе (выход 63%, т. пл. 246—247°). К смеси 0,5 *г* III и 0,5 *г* II в 25 *мл* абс. спирта прибавляют 5 *мл* VII (или $C_5H_5N$), кипятят 4 часа и через ~16 час. (~0°) выделяют **Iа, выход** 0,39 *г* (0,51 *г*), т. пл. 252—253° (из 1-нитропропана). Аналогично из 0,5 *г* III, 0,5 *г* VI и VII получают Iв, выход 0,098 *г*, т. пл. 252,5—253,5° (из этилацетата); из 0,5 *г* III, 4 *мл* V и VII образуется Iб, выход 0,083 *г*, т. пл. 202—203° (из этилацетата); из 0,5 *г* IV, 0,5 *г* II и $C_5H_5N$ (16 час.) получают Iа, выход 0,2 *г*. Из III и II, V, VI или дибензоилметана по описанному способу (Michel F., Ber., 1900, 33, 2402) получают соответственно VIIIа, выход 49%, т. пл. 182,5—183,5° (из этилацетата), VIIIб, VIIIв, т. пл. 81,5—82,5 (из $CH_3OH$), и VIIIг, выход 26%, т. пл. 182,5—183,5° (из сп.). По приведенному выше способу из 0,5 *г* VIIIа и $C_5H_5N$ получают Iа; из VIIIб и VII образуется Iб; VIIIв и VII дают Iв; из VIIIг и VII

Iа—е VIIIа—д

I, VIII: а $R = C_6H_5$, $R' = CN$; б $R = CH_3$, $R' = COCH_3$; в $R = CH_3$, $R' = COC_6H_5$; г $R = C_6H_5$, $R' = COC_6H_5$; д $R = CH_3$, $R' = COOC_2H_5$; Iе $R = CH_3$, $R' = H$

получают Iг, выход 0,12 *г*, т. пл. 231—231,5° (из этилацетата-петр. эф.); из VIIIд и VII образуется Iд, выход 0,059 *г*, т. пл. 163—163,5° (из этилацетата-петр эф.). К кипящему р-ру 0,3 *г* Iа в 20 *мл* смеси $C_5H_5N$ с $(CH_3CO)_2O$ (1 : 1) прибавляют за 15 мин. 1 *г* Zn, кипятят 1 час, р-р декантируют в 250 *мл* воды и через ~ 16 час. отделяют 2-фенил-3-циано-4,9-диацетоксинафто-[2,3-b]-фуран, выход 59%, т. пл. 272,5—273,5°. Аналогично из Iб получают 2-метил-3-ацетил-4,9-диацетоксинафто-[2,3-b]-фуран, выход 85%, т. пл. 187—188° (из сп.). Кипятят 1 час смесь 0,53 *г* Iб и 53 *мл* 1%-ного р-ра NaOH, подкисляют разб. HCl и через ~ 16 час. отделяют IX, выход 79%, т. пл. 177—177,5° (из этилацетата-петр. эф.). Аналогично из Iв получают IX, выход 21%; из 0,15 *г* Iг и 25 *мл* 1%-ного р-ра NaOH (24 часа) — X, выход 0,01 *г*, т. пл. 182,5—183,5° (из водн. сп.). IX по указанному выше способу циклизуют в XI, выход 66%, т. пл. 164—164,5°. Приведены УФ-спектры Iа—д.

Р. Журин

**32456. Псевдотропоны типа α- и γ-пирона, тиа- и тиатиопироны и соответствующие бензопроизводные. 2,3-6,7-дибензотропотион-1.** Майер (Pseudo-Tropone von Typ der α- und γ-purone, Thia- und Thia-thiopyrone und entsprechender Benzoderivate. 2.3;6.7-Dibenzo-tropothion-(1). Mayer Roland), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2362—2369 (нем.)

Основываясь на том, что замена этеновой группировки =C —C= кислородом —Ö— или серой —S̈— не меняет числа электронов, способных к мезомерии, автор показал наличие псевдоароматич. свойств и шестичленных аналогов тропона (I) — α- (II) и γ-пиронов (III), а также у синтезированных им тиатио-II (IV), тиа-II (V), тиа-III (VI), 2,3-бензотиатио-III (VII), 2,3-бензо-1-тиа-III (VIII), тиаксантона (IX) и тио-IX (X). Дибензтропотион (XI) не имеет псевдоароматич. свойств и ведет себя как ненасыщ. соединение. 5-карбокси-II декарбоксилируют по известному методу (Pechmann H. U., Liebigs Ann., Chem., 1891, 264, 305) и получают II, выход 24%, т. кип. 102—103°/20 *мм*, т. пл. 8—9°, $n^{20}D$ 1,5298 $d_4^{20}$ 1,1972; пикрат, т. пл. 106—107° (из сп.). 2,6-дикарбокси-III декарбоксилируют в присутствии порошка Cu и получают III, выход 60%, т. кип. 91—91,5/9 *мм*, т. пл. 32,5—32,6°, пикрат, т. пл. 130,2—130,3°. 40 *г* тиациклогексана при нагревании насыщают в 10 приемов порошком S, нагревают голым огнем, дистиллят экстрагируют эфиром и сублимируют (100°/4 *мм*), или хроматографируют на

$Al_2O_3$ (из циклогексана с добавкой спирта), или очищают через соединение с 85%-ной $H_2SO_4$ и получают IV, выход 20—28%, т. пл. 53—53,9°. Теплый р-р 50 *г* IV в воде осаждают водн. р-ром $HgCl_2$, осадок промывают водой, 30 мин. кипятят с 1 н. р-ром соды и выделяют V, выход 8%, т. кип. 105—106°/3 *мм*, т. пл. 18—20°. 12,8 *г* IV обрабатывают р-ром соды по известному методу (Arndt, Aron, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, 1948, ser. A, 13, 57), экстрагируют $CHCl_3$, перегоняют в вакууме и получают **VI**, т. кип. 104—105°/4 *мм*, т. пл. 45,5—46°. 40 *г* 2,3-бензо-1-тиациклогексена-2 нагревают с избытком S, сублимат экстрагируют $CHCl_3$, сублимируют в вакууме (135°/6 *мм*) и получают **VII**, выход 16%, т. пл. 105,5—106. Из 20 *г* **VII** получают соединение с $HgCl_2$, разлагают его кипячением р-ром соды или нагревают **VII** 30 мин. со спирт. KOH, подкисляют (под тягой!) и получают **VIII**, т. пл. 78,9—79° (из петр. эф.). Циклизуют эквимолекулярные кол-ва тиофенола и антраниловой к-ты (Graebe C., Schultess O., Liebigs Ann. Chem., 1891, **263**, 8), применяя вместо $H_2SO_4$ полифосфорную к-ту, и получают IX, выход ~70%, т. пл. 210,5—210,7°. 21,2 *г* **IX**, амальгамированный Zn (из 220 *г* Zn-пыли, обработанной 110 *мл* 5%-ного р-ра $HgCl_2$) и 450 *мл* конц. HCl кипятят 30 час., перегоняют с паром, извлекают эфиром, сублимируют (115°/14 *мм*) и получают 2,3-5,6-дибензо-1-тиациклогексадиен-2,5 (тиаксантен) (**XII**), выход ~60%, т. пл. 127,5—127,7°. Из 2 *г* **XII** аналогично VII (сублимируют при 120°/14 *мм*) получают **X**, очищают через соединение с 90%-ной $H_2SO_4$, выход ~65%, т. пл. 172—175°, или сплавляют 2 *г* **IX** и 2 *г* $P_2S_5$ 5 мин. при 160°, обрабатывают, как указано выше, и получают **X**, выход 70 *мг*. 2,3-6,7-дибензо-I (XIII) получают из 40 *г* 2,3-6,7-дибензоциклогептадиен-2,6-она-I (Ireibs, Klinkhammer, Chem. Ber., 1951, **84**, 671) (бромирование при 130° на свету), выход 14,5 *г*, т. пл. 89—89,3° (из $CH_3OH$). 1 *г* **XIII** и 4 *г* $P_2S_5$ растирают, нагревают 10 мин. при 120°, экстрагируют горячим циклогексаном, хроматографируют в темноте на $Al_2O_3$ и получают **XI**, выход 0,5 *г*, т. пл. 98—98,5°. Все т-ры плавления исправлены. Л. Виноград

32457. **Изомеризация γ-пиронов. Замещенные 3,5-дибензил-4H-пираноны-4. Леонард, Чаудхури** (γ-pyrones by isomerization. Substituted 3,5-dibenzyl-4H-pyran-4-ones. Leonard Nelson J., Choudhury Debabrata), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 156—160 (англ.)

Конденсацией ароматич. альдегидов с тетрагидро-4H-пираноном-4 (I) в присутствии ацетата пиперидина или KOH получены 3,5-дибензилидентетрагидро-4H-пираноны-4 (IIа—ж) и 3,5-(α-нафтилиден)-тетрагидро-4H-пиранон-4 (IIа), изомеризованные нагреванием в диэтиленгликоле (III), содержащем Pd/C, в 3,5-дибензил-4H-пираноны-4 (**IVа—ж**) и 3,5-ди-(α-нафтил)-4H-пиранон-4 (**IVз**); дибензилиденпираноны (**Vа—г**) в аналогичных условиях не удалось превратить в соответствующие IV. Строение **IIа—ж и IVа—ж** подтверждено анализами, цветными р-циями, данными ИК-спектров к превращением **VIб** в 1-метил-3,5-ди-(*n*-метилбензил)-пиридон-4 (**VI**) при действии спирт. р-ра $NH_2CH_3$. Аналогичные II 3,5-дибензилидентетрагидро-4H-1-тиапираноны-4 (**VIIа—ж**) и 3,5-ди-(α-нафтилиден)-тетрагидро-4H-I-тиапиранон-4 (**VIIз**), синтезированные конденсацией тетрагидро-4H-1-тиапиранона-4 с соответствующими альдегидами, или не реагируют в описанных условиях, или разлагаются; окислением **VIIа, г, ж, з** получены также неизомеризующиеся сульфоны (**VIIIа—г**) и 3,5-ди-(α-нафтилиден)-тетрагидро-4H-1-тиапиранон-4-диоксид-1,1 (**VIIIд**). Р-цией **VIIIа** с HBr в $CH_3COOH$ в присутствии перекиси бензоила получено содержащее бром в-во, т. пл. 220—220,5°. Определены **ИК-спектры VIIа—з и VIIIа—е и УФ-спектры IVа, VIIа и VIIIа. I**, т. кип. 70—72°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4594, получен гидрированием над скелетным Ni

$$RC_6H_4CH=\overline{CCOC(=CHC_6H_4R)CH_2XC}H_2 \quad \text{II, V, VII, VIII}$$

$$\overline{CH=C(CH_2C_6H_4R)COC(CH_2C_6H_4R)=CHO} \quad \text{IV}$$

**II** X = O; **IIа, IVа** R = H, **б** R = *n*-$CH_3$, **в** R = *n*-*изо*-$C_3H_7$, **г** R = *n*-$OCH_3$, **д** R = *n*-$OC_2H_5$, **е** R = 3,4-$(OCH_3)_2$, **ж** R = 3,4-$CH_2O_2$; **V** X = O, **а** R = 2,3-$(OCH_3)_2$, **б** R = *м*-$CH_3$, **в** R = *n*-$(CH_3)_2N$, **г** R = *n*-$NO_2$; **VII** X = S, **а** R = H, **б** R = *n*-$CH_3$, **в** R = *n*-*изо*-$C_3H_7$, **г** R = *n*-$OCH_3$, **д** R = 3,4-$(OCH_3)_2$, **е** R = *n*-$(CH_3)_2N$, **ж** R = *n*-$NO_2$, **VIII** X = $SO_2$, **а** R = H, **б** R = *n*-$CH_3$, **в** R = *n*-*изо*-$C_3H_7$, **г** R = *n*-$OCH_3$, **д** R = *n*-$NO_2$

γ-пирона. Конденсируют I и RCHO в присутствии водно-спирт. р-ра KOH (см. Borsche W., Ber., 1915, 48, 682) и получают (здесь и далее указано в-во, выход в % и т. пл. в °C): **IIа**, 58, 185 (из сп.-хлф.); **IIб**, 50, 182—184 (из сп.-хлф.); **IIг**, 42, 178,5 (из сп.-хлф.). 0,02 моля *n*-изопропилбензальдегида, 0,01 моля I, 30 *мл* спирта, 1 *мл* $CH_3COOH$ и 2 *мл* пиперидина кипятят 3 дня и отделяют **IIв**, 69, 150—151 (из сп.); аналогично получают **IIд**, 56, 190—191 (из сп.-хлф.); **IIе**, 58, 180—181 (из сп.-хлф.); **IIж**, 55, 214—216 (из $CH_3OH$-хлф.); **IIз**, 58, 203,5—204,5 (из сп.); **Vа**, 50, 113 (из сп.); **Vб**, 33, 101—102 (из сп.); **Vв**, 42, 228—229 (из диметилформамида (IX); **Vг**, 60, 272—273 (из IX); **VIIа**, 76, 150—151 (из сп.); **VIIб**, 75 196—197 (из сп.); **VIIв**, 31, 159,5 (из сп.); **VIIг**, 92, 183,5—184,5 (из сп.-хлф.); **VIIд**, 67, 165—166 (из сп.-хлф.); **VIIе**, 77, 256—257 (из сп.-хлф.); **VIIж**, 77, 224—225 (из ацетона-хлф.); **VIIз**, 75, 191,5—192,5 (из сп.-хлф.). Смесь 0,5 *г* **IIд**, 0,15 *г* 10%-ного Pd/C и 15 *мл* **III** кипятят 1 час, р-р разбавляют водой и извлекают эфиром **IVд**, 80, 103—104 (из гексана); аналогично получают **IVа**, 25, 68,5 (из петр. эф.); **IVб**, ~100, 110 (из петр. эф.); **IVв**, 33, 74,5—75,5 (из сп.); **IVг**, 90, 68—69 (из петр. эф.); **IVе**, 80, 118,5—119,5 (из гексана); **IVж**, 88, 138—139 (из сп.-гексана); **IVз**, 96, 154—155 (из сп.-хлф.). 0,5 *г* **IVб**, 0,5 *г* $NH_2CH_3$ и 6 *мл* абс. спирта нагревают 14 час. при 160° и выделяют **VI**, выход 97%, т. пл. 236—237° (из сп.). 2 *г* **VIIа—г, ж или з**, 20 *мл* $CH_3COOH$ и 3 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ кипятят 10 мин., продукт кристаллизуют из $CH_3COOH$ и получают **VIIIа**, 89, 198—199, **VIIIб**, 73, 197—198; **VIIIв**, 80, 167—168; **VIIIг**, 64, 186—187; **VIIIд**, 95, 233,5—234,5; **VIIIе**, 86, 231—232. Д. Витковский

**32458. (±)-3,4-дигидро-6,8-диметокси-3-метилизокумарин. Логан, Ньюболд** ((±)-3:4-dihydro-6:8-dimethoxy-3-methylisocoumarin. Logan W. R., Newbold G. T.), Chemistry and Industry, 1957, № 45 1485—1486 (англ.)

Взаимодействием р-ра 2-карбокси-3,5-диметоксибензилметилкетона в 10%-ном $NaHCO_3$ с водн. р-ром $NaBH_4$ (30 мин., 15°), после чего смесь подкислена, продукт извлечен $CHCl_3$ и очищен хроматографированием на $Al_2O_3$, синтезирован (±)-3,4-дигидро-6,8-диметокси-3-метилизокумарин, т. пл. 102—103,5° (из бзл.-петр. эф.), ИК-спектр которого идентичен с метиловым эфиром природного (—)-3,4-дигидро-8-окси-6-метокси-3-метилизокумарина. Л. Щукина

**32459. Халконы и родственные соединения, производные 2-окси-5-ацетаминоацетофенона. II. Флавоны и флавонолы. Равал, Шах** (Chalcones and related compounds derived from 2-hydroxy-5-acetaminoacetophenone. II. Flavones and flavonols. Raval A. A., Shah N. M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 304—306 (англ.)

Описан синтез 6-ацетаминофлавонов (Iа—г) и 6-ацетаминофлавонолов (IIа—г) путем окисления халконов (IIIа—г), производных 2-окси-5-ацетаминоацето-

фенона, $SeO_2$ и $H_2O_2$ соответственно. Гидролизом **Ia—г** получены 6-аминофлавоны (**IVa—г**). Кипятят 12 час. смесь 0,5 *г* **IIIa** и 0,5 *г* $SeO_2$ в 15 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ при 160—170° и выделяют 0,3 *г* **Ia**, т. пл. 174° (из сп.). 6-часовым кипячением смеси 0,5 *г* **Ia** в 25 *мл* спирта и 20 *мл* 10%-ной $H_2SO_4$ получают 0,2 *г* **IVa**, т. пл. 192°;

R″HN, R, R′, O — I, II, IV; OH, $CH_3CONH$, COCH=CHR — III

I — IVa R = $C_6H_5$, б R = *п*-$C_6H_4OCH_3$, в R = 3,4-$C_6H_3(CH_2O_2)$, г R = *м*-$C_6H_4OH$; I R′ = H, R″ = $CH_3CO$; II R′ = OH, R″ = $CH_3CO$, IV R′ = R″ = H

диацетильное производное **IVa**, т. пл. 256—258° (из сп.). Аналогично получены следующие **I** и **IV** (приведен исходный **III**, **I**, т. пл. в °C, **IV**, т. пл. в °C, т-ра плавления диацетильного производного **IV** в °C): **IIIб, Iб**, 255 (из бзл.), **IVб**, 147—148 (из сп.), 270 (из сп.); **IIIв, Iв**, 130 (из сп.), **IVв**, 180 (из сп.), 280 (из сп.); **IIIг, Iг**, 260 (из сп.), **IVг**, 300 (из сп.), 270 (из сп.). К р-ру 0,5 *г* **IIIa** в 20 *мл* спирта прибавляют 20 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и затем при охлаждении 5 *мл* 16,5%-ного р-ра $H_2O_2$, через 2 часа при 0° и 24 часа при 20° получают 0,2 *г* **IIa**, т. пл. 278° (из $CH_3COOH$). Аналогично получены следующие **II** (приведен исходный **III**, **II**, т. пл. в °C) **IIIб, IIб**, 257 (из $CH_3COOH$); **IIIв, IIв**, 272—273 (из $CH_3COOH$); **IIIг, IIг**, >300 (из $CH_3COOH$). Попытка омыления **IIa—г** $H_2SO_4$ или $AlCl_3$ не дала результатов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 74423. Т. Краснова

**32460. Алифатические нитросоединения. XXIV. Реакция 5-нитро-1,3-диоксанов. III. Попытки алкилирования производных 5-нитро-1,3-диоксана. Экштейн, Урбанский** (O nitrozwiązkach alifatycznych. XXIV. Reakcje 5-nitro-1,3-dioksanów. III. Próby Alkilowania pochodnych 5-nitro-1,3-dioksanu. Eckstein Zygmunt, Urbański Tadeusz), Roczn. chem., 1956, 30, № 4, 1163—1174 (польск.; рез. англ.)

Получены два стереоизомера 5-нитро-5-(*п*-нитробензил)-2-фенил-1,3-диоксана (**Ia, б**) при р-ции 5-нитро-2-фенил-1,3-диоксана с *п*-нитробензилхлоридом (**II**) в среде $CH_3ONa$: **Ia**, т. пл. 117—118°, и **Iб** с т. пл. 183—184°. Ia получен также из 5-нитро-5-оксиметил-2-фенил-1,3-диоксана. Аналогично получен 5-нитро-5-(*п*-нитробензил)-2,2-диметил-1,3-диоксан (**III**), т. пл. 197—198°, при р-ции 5-нитро-2,2-диметил-1,3-диоксана или 5-нитро-5-оксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксана с **II** и $CH_3ONa$. 2-нитро-2-(*п*-нитробензил)-1,3-пропандиол, т. пл. 86—87° (**IV**) получен гидролизом **Ia, Iб** и **III** в спирто-водн. HCl. 2-нитро-2-(*п*-нитробензил)-1,3-диацетоксипропан получен в результате р-ции **IV** с $(CH_3CO)_2O$ в сухом $NC_5H_5$, т. пл. 94—94,5°. 2-нитро-2-(*п*-нитробензил)-1,3-ди-(*п*-нитробензоилокси) - пропан получен из **III** при р-ции с хлорангидридом *п*-нитробензойной к-ты в сухом $NC_5H_5$, т. пл. 187—188°. При р-ции **IV** с ацетоном в $CHCl_3$ и в присутствии одной капли конц. $H_2SO_4$ получается продукт с т. пл. 196,5—198°, тождественный в-вам, получаемым при р-ции с **III**. Продукт, полученный при р-ции **III** с $C_6H_5CHO$, т. пл. 184—185°, не показывал депрессии т-ры плавления с **Iб**. При р-ции **III** с $CH_2O$ и бензиламином получен 5-нитро-5-(*п*-нитробензил)-3-бензилтетрагидрооксазин-1,3 (**V**), т. пл. 138,5—139°. Такое же соединение получено при р-ции **III** с N-оксиметилбензиламином. Среда продуктов гидролиза **V** идентифицирована $CH_2O$ и хлоргидрат 2-нитро-2-(*п*-нитробензил)-3-(N-бензил)-пропаноламина (**VI**), т. пл. 152—153° (разл.); основание, т. пл. 112—114°. Сообщение XXIII см. РЖХим, 1958, 7957. J. Wolf

**32461. Алифатические нитросоединения. XXV. Реакции производных 5-нитро-1,3-диоксанов. IV. Продукты сочетания с диазосоединениями. Экштейн, Урбанский** (O nitrozwiązkach alifatycznych. XXV. Reakcje pochodnych 5-nitro-1,3-dioksanow. IV. O produktach sprzęgania ze związkami dwuazoniowymi. Zakład Syntezy Organicznej Folskiej Akademii Nauk, Warszawa, Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa. Eckstein Zygmunt, Urbański Tadeusz), Roczn. Chem., 1956, 30, № 4, 1175—1187 (польск.; рез. англ.)

Как установлено ранее (Eckstein Z., Urbański T., Roczn. Chem., 1952, 26, 571), водород при атоме углерода, связанном с нитрогруппой 5-нитро-1,3-диоксанов (I), является подвижным и указанные соединения дают р-ции, характерные для вторичных нитропарафинов. Р-ции сочетания производных I с диазотированными ариламинами в водно-спирт. среде в присутствии KOH подтверждают это наблюдение. Получены 23 соединения типа $R''R'COCHRC(NO_2)(N{=}NR''')CHRO$. В случае применения для р-ции сочетания производных 5-нитро-5-оксиметил-1,3-диоксана получены идентичные соединения. Это кристаллич. соединения от желтого до ярко-красного цвета. В случае 5-нитро-5-(4-хлорбензолазо)-2-фенил-1,3-диоксана, 5-нитро-5-(β-нафтилазо)-2-фенил-1,3-диоксана и 5-нитро-5-(4-нитробензолазо)-2,2,4,6-тетраметил-1,3-диоксана получены для каждого соединения по два изомера, отличающихся т-рой плавления и кристаллографич. структурой. 5-нитро-5-(арилазо)-2,2-диметил-1,3-диоксаны при гидролизе в водно-спирт. HCl дают ацетон и 2-нитро-2-(арилазо)-1,3-пропандиол (II). Эти соединения при нагревании в спирте подвергаются превращениям и образуют в-ва с более высокой т-рой плавления. Циклизация II при действии $C_6H_5CHO$ в присутствии минер. к-ты ведет к циклич. ацеталям с более высокой т-рой плавления. Производные II обладают фунгицидной активностью. J. Wolf

**32462. О конденсации 2-ацетаминоацетилтиофена и формальдегида. Этторе, Векки, Пелицца** (Über die Kondensation von 2-Acetaminoacetylthiophen und Formaldehyd. Ettorre Renato, Vecchi Alberto, Pelizza Giuseppina), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 7, 479—480 (нем.)

Установлено, что при конденсации 2-ацетаминоацетилтиофена с $CH_2O$ образуются DL-2-(α-ацетамино-β-оксипропионил)-тиофен (I), т. пл. 113°, и небольшое кол-во DL-2-(α-ацетамино-α-оксиметил-β-оксипропионил)-тиофена (II), т. пл. 167°, которому ранее (см. Dann O. и др., Z. Naturforschg., 1952, 7b, 344) неправильно приписывалось строение I. I и II растворимы в воде, в $CH_3COOH$ II растворим хуже, чем I. Смешанная т-ра плавления I и II ~148°. Оба соединения ацетилируются $(CH_3CO)_2O$ в пиридине. Л. Лукашина

**32463. Тиенилгидразин и его производные. Яковлев В. И.**, Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 21—27

При диазотировании комплексной соли (КС) солянокислого тиениламина и $SnCl_4$ и восстановлении продукта холодной смесью $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и HCl получается КС хлоргидрата (ХГ) тиенилгидразина и $SnCl_4$, $(C_4H_3SNHNH_2 \cdot HCl)_2SnCl_4$ (I), выход 70%, т. пл. >170° (разл.; из воды), из которой р-ром щелочи может быть выделен тиенилгидразин (II), т. кип. 132—138°/10 *мм*, $n_{22}$ 1,6325, $d_4^{22}$ 1,2092; при нагревании I с р-ром глюкозы образуется ее озазон с II. Л. Щукина

**32464. Перхлорат 1-тианафталиния. Лютрингхаус, Энгельхард** (1-Thia-naphthalinium-perchlorat. Lüttringhaus Arthur, Engelhard Norbert), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 22, 584—585 (нем.)

1-тиохроманон-4 восстановлен аланатом Li до 1-тиохроманола-4 (I), т. пл. 68—69°. I при нагревании с $P_2O_5$ в вакууме дает 1-тиохромен-3 (II), выход 72%. УФ-спектр II подобен спектру 1-метил-2-фенил-1,2-дигидрохинолина. II с $SO_2Cl_2$ в абс. эфире дает желтый осадок (на воздухе, отщепляя HCl, переходит в красное в-во), который тотчас вносят в 70%-ную $HClO_4$, через день добавляют эфир, выпадает перхлорат 1-тианафталилия (III), т. пл. 219—220° (разл.; из лед. $CH_3COOH$); УФ-спектр: в лед. $CH_3COOH + HClO_4$ $\lambda_{макс}$ 258, 335 и 380 *мμ*; не растворим в неполярных р-рителях; с KJ в спирте осаждается $KClO_4$, не обесцвечивается бромом в лед. $CH_3COOH$; гидролизуется водой. 6,7-диметоксипроизводное III, полученное аналогично, имеет более основной характер, не гидролизуется водой.
И. Цветкова

32465. **Химия 1,4-диаминобутадиенов-1,3. II. Новый синтез N-замещенных пирролов. Фегли, Бортник, Мак-Кивер** (Chemistry of 1,4-diamino-1,3-butadienes 2. A new synthesis of N-substituted pyrroles. Fegley Marian F., Bortnick Newman M., McKeever Charles H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4144—4146 (англ.)

Найдено, что 1,4-*бис*-(диметиламино)-бутадиен-1,3 (I) при р-ции с первичными аминами $RNH_2$ в присутствии каталитич. кол-ва к-ты дает 1-R-замещ. пирролы (II). При этом первоначально образуются продукты присоединения, вероятно, 1-R-2,5-*бис*-(диметиламино)-пирролидин (III), $(CH_3)_2NCH(NHR)CH_2CH=CHN(CH_3)_2$ и $(CH_3)_2NCH(NHR)CH_2CH_2CH(NHR)N(CH_3)_2$, находящиеся в равновесии с исходными в-вами. При смешении 0,1 моля I с 0,1 моля $C_6H_5NH_2$ в присутствии 6 капель лед. $CH_3COOH$ наступает экзотермич. р-ция. Смесь охлаждают так, чтобы т-ра была < 60°, и, когда все затвердеет, отфильтровывают III ($R = C_6H_5$) (IIIa), т. пл. 71—73° (из петр. эф.). IIIa нестоек и разлагается при хранении (~ 20°). Реакционную смесь, полученную как указано выше, обрабатывают 1 *г* $K_2CO_3$ и перегоняют при атмосферном давлении (АД); выход II ($R = C_6H_5$) 5%, т. кип. 220—225°, т. пл. 60—61° (из петр. эф.). Исследование УФ-спектра эквимолекулярной смеси I и $C_6H_5CH_2NH_2$ показало, что 85% I вступило в р-цию, однако выделить продукт присоединения в чистом виде не удалось. В ряде случаев II удается получить только при применении в качестве катализатора конц. HCl. К смеси 0,75 моля циклогексиламина и 0,53 моля I прибавляют 9 капель $CH_3COOH$ и 5 капель конц. HCl и нагревают в токе $N_2$ (70 ± 5°, 4 часа), пропуская выделяющийся газ через 2,8 н. HCl. Затем прибавляют 1 *г* $K_2CO_3$ и после разгонки получают II (R = циклогексил), выход 70,5%, т. кип. 62—63°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5111. В некоторых случаях для удаления избытка $RNH_2$ реакционную смесь перед перегонкой растворяют в эфире и обрабатывают разб. HCl. Синтезированы следующие II [приведены значения R, кол-во молей I и $RNH_2$, взятых в р-цию, продолжительность р-ции в часах, т-ра в °C, кол-во выделившегося $(CH_3)_2NH$ в молях, выход II в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$]: $CH_3$, 0,57, 3,2, 5,5, 27—44, —, 46, 114 (АД), 1,4855 (при 23,5°); *н*-$C_4H_9$, 0,33, 1,04, 4, 47—90, 0,7, 64, 170—171 (АД), 1,4730; $(CH_3)_3C$, 0,5, 1, 9,5, 30—45, 1,1, 16, 74—79/42, 1,4722; $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2$, 0,1, 0,23, 2, 50—70 (и 30 мин. при 90°), 0,2, 66, 58—59/1,5, 1,4790; $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2$, 0,1, 0,22, 3, 50—70 (и 1 час при 80—90°), 0,17, 67, 93—94/4,3, 1,4686; *н*-$C_{18}H_{37}$, 0,11, 0,2, 3, 55—80, 0,21, 47, 172—174/1,— (твердое в-во); $CH_2=CHCH_2$, 0,25, 0,53, 5, 27—60, 0,5, 67, 63/36, 1,4933 (при 23°); $NH_2CH_2CH_2$, 0,5, 0,5, 5,5, 60, 0,97, 30 50/1, 1,5188 [одновременно получен α,β-ди-(пиррил-1)-этан, выход 24%, т. пл. 107,5—108°]; $NH_2(CH_2)_6$, 0,35, 0,4, 2, 30 (и 1,75 часа при 80°), 0,6, 17, 91—120 (АД), 1,4920; $HOCH_2CH_2$, 0,3, 0,51, 6,5, 30—65, > 0,3, 38, 210—215 (АД), 1,5162; $CH_2=CHOCH_2CH_2$, 0,25, 0,57, 4,5, 55—65, 0,46, 57, 100/20,5, 1,5000; $HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2$, 0,60, 0,88, 14, 50, 0,94, 48, 109—113/65, 1,5218; γ-(морфолинил-4)-пропил, 0,25, 0,46, 7, 53, 0,47, 75, 162,5—163/19,5, 1,5092; β-(имидазолидинон-2-ил-3)-этил, 0,14, 0,23, 0,5, 68, 0,28, 50, 198/4 [т. пл. 114—115,5 (из петр. эф.)], —; $C_6H_5CH_2$, 0,6 [вместо I здесь взят 1,4-ди-(морфолинил-4)-бутадиен-1,3], 1, > 6, 70, 1,1, 42,5, 67—68/0,35, 1,5655 (при 24°). Для получения II по этому методу пригодны $RNH_2$ с константой основности $K_0 \geqslant 10^{-7}$. При р-ции I с $NH_3$ образовались лишь полимерные в-ва. Сообщение I см. РЖХим 1958, 21354.
Г. Врав

32466. **Об аутоокислении и расщеплении многоядерных производных пиррола. Трипиррилэтилены. Трейбс, Рейтзам** (Über die Autoxydation und Spaltung mehrkerniger Pyrrolderivate — Tripyrrylāthylene. Treibs Alfred, Reitsam Franz), Chem. Ber., 1957, 90, № 5, 777—786 (нем.)

В продолжение прошлых работ (РЖХим, 1956, 50736; 1957, 74604) исследованы р-ции дипиррилметанов (Iа—г) и тетрапиррилэтанов (II а—в). Конденсацией 1,3-диизонитрозоциклогексанона-2 (III) с 2,4-диметил-3-карбэтоксипирролом (IV) получен Iа, конденсацией $CH_3COC(=NOH)CH_3$ (V) с IV получен Iб, диацетила с IV получен Iв. Бензил дает с IV *мезо*-(2,4-диметил-3-карбэтоксипиррил-5)-бензоин (VI). Из 2,4-диметилпиррола и $CH_3COC(N=OH)COCH_3$ получен 2,2,4,4-тетра-(2,4-диметилпиррил-5)-3-изонитрозопентан (VII). Получение этих соединений гладко протекает только без доступа воздуха и в присутствии минер. к-ты как катализатора. При пропускании воздуха *мезо*-заместители отщепляются и вместо Iа — в и VI образуется ди-(2,4-диметил-3-карбэтоксипиррил-5)-метен (VIII). Отщепление не происходит лишь у VII, который превращается в синий краситель (IX), не выделенный в чистом виде. Указанные р-ции объясняются склонностью пирролов к аутоокислению, причем эта склонность изменяется параллельно основности. При действии к-ты без доступа воздуха IIа—в отщепляют одно пиррольное ядро и образуют замещ. трипиррилэтилены (Xа—в). При расщеплении IIа наряду с Xа получается IV, при расщеплении IIб образуются Xб и

$Y_2CC(=NOH)CH_2CH_2CH_2C=NOH$ Iа  $Y_2CHC_6H_5$ Iг

$Y_2C(CH_3)C(=NOH)CH_3$ Iб  $Y_2CHCHY_2$ IIа—в

$Y_2C(CH_3)COCH_3$ Iв  $Y_2C=CHY$ Xа—в

Y везде $\overline{NHCR''=CRCR'=C}$; Iа — г, IIа, Xа R = $COOC_2H_5$, R′ = R″ = $CH_3$; IIб, Xб R = R″ = $CH_3$, R′ = $COOC_2H_5$; IIв, Xв R = $COCH_3CH_3$, R′ = $CH_3$, R″ = $C_2H_5$.

2,3-диметил-4-карбэтоксипиррол (XI). Окисление воздухом IIа приводит к образованию VIII. Сопоставление показывает, что Xб и Xв идентичны соединениям, полученным ранее из соответствующих II действием $FeCl_3$ и $AlCl_3$ (Fischer H. и сотр., Liebigs Ann. Chem., 1925, 444, 238; 1926, 447, 52). Фишер ошибочно рассматривал эти соединения как замещ. тетрапиррилэтилены, образовавшиеся в результате дегидрирования II. В действительности $FeCl_3$ и $AlCl_3$, как кислые реагенты, катализируют расщепление II и приводят к X. 2 ммоля IV и 1,3 ммоля III в 5 *мл* спирта нагревают с 0,05 *мл* HBr (к-ты) (60°, 10 мин.), выход Iа < 10%, т. пл. 251° (взрывообразное разл.; из сп.). 1 моль V и 2 ммоля IV растворяют в 50 *мл* спирта, прибавляют 0,07 *мл* конц. HBr, нагревают 10 мин. и приливают воду, выход Iб 93%, т. пл. 202° (из хлф.-петр. эф.). Из 1 ммоля $CH_3COC(=NOH)COCH_3$ и 4 ммоля 2,4-ди-

метилпиррола аналогично Ia получают VII, выход 51—56%, т. пл. 235° (из $CH_3OH$). 0,2 *г* VII кипятят 20 мин. с 5 *мл* лед. $CH_3COOH$. После прибавления 1 *мл* HBr (к-ты) и воды осаждается IX, т. спекания 230°. Из-за неустойчивости основание не удалось выделить из этой соли. Из 1 ммоля диацетила и 2 ммоля IV подобно Ia синтезируют Iв, выход 40%, т. пл. 189° (из хлф.); из 1 ммоля бензила и 170 *мг* IV получают VI, выход 52%, т. пл. 201° (из хлф.). 0,01 моля V при пропускании тока воздуха кипятят с 0,02 моля IV в 6 *мл* спирта, содержащего 1 *мл* конц. HBr. Выход бромгидрата VIII 34%, т. пл. 225° (из сп.-хлф., 1 : 1); VIII, т. пл. 185°. Аналогичным образом VIII получают из диацетила, бензила и его α- и β-монооксимов. При кипячении Iг с р-ром HBr в спирте в токе чистого $N_2$ в-во не изменяется. 0,02 моля Iг нагревают до кипения с 30 *мл* $CH_3OH$ и 2 *мл* конц. HBr в токе $N_2$, прибавляют 0,4 *г* $Br_2$ в $CH_3OH$ и кипятят 2 часа. Из р-ра удается выделить $C_6H_5CHO$ и VIII. 2 *г* IIa суспендируют в 20 *мл* спирта и при пропускании воздуха кипятят 20 мин. с 1 *мл* HBr (к-ты); из р-ра выделено 1,4 *г* бромгидрата VIII. Суспензию 10 *г* IIa в 100 *мл* спирта и 12 *мл* HBr (к-ты) нагревают до кипения в токе абс. $N_2$, через 35 мин. р-р упаривают до 1/3 объема и оставляют на 12 час. при 0°. Выкристаллизовывается Xa, выход 5,1 *г* (неочищ.), т. пл. 245° (из хлф.-петр. эф.). Из маточного р-ра наряду с Xa выделяют IV, т. пл. 73°. Прогидрировать Xa над Pd/C не удалось. Для синтеза IIб 0,7 *г* XI конденсируют с 60 *мг* глиоксаля (XII) в 2 *мл* спирта при кипячении с 0,2 *мл* HBr (к-ты), выход IIб 72% (неочищ.), т. пл. 251° (из хлф.-петр. эф.). Суспензию 2 *г* IIб в 50 *мл* спирта кипятят 3 часа с 5 *мл* конц. HBr, фильтруют, нейтрализуют конц. $NH_4OH$, упаривают наполовину и выделяют Xб, выход 55%, т. пл. 230° (из сп.). Маточный р-р извлекают эфиром и после хроматографирования вытяжки на $Al_2O_3$ получают XI. Для доказательства строения Xб получен из 1 ммоля XI и 1 ммоля XII в 5 *мл* спирта при кипячении (5 мин.) с 0,5 *мл* конц. HBr. 0,5 *г* 4-метил-2-этил-3-пропионилпиррола недолго кипятят с 0,5 *мл* 30%-ного р-ра XII и 0,1 *мл* конц. HCl в 3 *мл* спирта, получают IIв, т. пл. 221° (из сп.; после сушки в вакууме при 100°). 1 *г* IIв растворяют в 5 *мл* спирта, прибавляют 0,5 *мл* конц. HCl и кипятят 5 мин. Из фильтрата после нейтр-ции прибавлением конц. $NH_4OH$ выделяют Xв, выход 79%, т. пл. 209° (из сп.; после сушки в вакууме при 120°). Восстановить Xв действием Na в спирте не удалось. При длительном нагревании в вакууме до 130—140° IIв расщепляется и в результате возгоняется 4-метил-2-этил-3-пропионилпиррол, т. пл. 98°; в остатке обнаружен Xв.

Г. Браз

**32467. Замещенные гидразиды β-(2-метилиндолил-3)-пропионовой кислоты. Минджоян А. Л., Татевосян Г. Т., Экмекджян С. П.,** Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, **10**, № 4, 291—298 (рез. арм.)

Взаимодействием $C_6H_5NHNH_2$ (I) с $CH_3CO(CH_2)_3CO$-OH (II) в присутствии спирта синтезирован этиловый эфир β-(2-метилиндолил-3)-пропионовой к-ты (III, к-та IV), из которого получен гидразид IV (V). Конденсацией V с ароматич. альдегидами и изатином получены гидразоны $RCH_2CH_2CONHN{=}R'$ (VI), где R — 2-метилиндолил-3. Смесь 17 *г* II, 18,9 *г* хлоргидрата I, 95 *мл* абс. спирта и 10 *мл* конц. $H_2SO_4$, кипятят 3,5 часа, отделяют осадок, фильтрат разбавляют 300 *мл* воды, извлекают эфиром III, выход 72,2%, т. кип. 188—190°/5 *мм*, $d_4^{20}$ 1,0999, $n^{20}D$ 1,5620; пикрат, т. пл. 84—85° (из сп.). При кипячении (2 часа) смеси 10,2 *г* III с 36 *мл* 10%-ного р-ра KOH в $CH_3OH$ получают IV, выход 90% (неочищ.), т. пл. 138° (из бзл.). К кипящему р-ру 42 *г* III в 250 *мл* абс. спирта прибавляют 32 *г* Na, нагревают до растворения последнего (т-ра бани 140°), разбавляют 200 *мл* воды, отгоняют спирт и извлекают эфиром 3-(2-метилиндолил-3)-пропанол, выход 40,7%, т. кип. 190—192°/4 *мм;* пикрат, т. пл. 94—95° (из сп.). Из водн. щел. р-ра выделяют 18,2 *г* IV. Смесь 40 *г* III, 40 *г*, 85%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 160 *мл* $CH_3OH$ кипятят 12 час., отгоняют ~100 *мл* $CH_3OH$ и разбавляют 300 *мл* воды, получают V, выход 86,9%, т. пл. 66—67° (из водн. $CH_3OH$); хлоргидрат, т. пл. 197—198° (разл.; из сп.). Смесь ~0,014 моля V, 0,014 моля альдегида и 60 *мл* 50%-ного спирта кипятят 3 часа и получают следующие VI [указаны R', выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: $C_6H_5CH$, 64, 148; 2-$OHC_6H_4CH$, 95,6, 159—160; 3-$CH_3O$-4-$OHC_6H_3CH$, 78,3, 219; 4-$(CH_3)_2NC_6H_4CH$, 72,9, 201—202; 2-$HOOCCH_2OC_6H_4$-CH, 73,4, 227—228 (разл.); остаток изатина, 76,4, 244—245 (разл.).

А. Травин

**32468. Письмо в редакцию. Суворов Н. Н.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 8, 2310

Сообщается, что метод синтеза замещ. γ-(3-индолил)-масляных к-т циклизацией фенилгидразонов этиловых эфиров δ-формилвалериановой к-ты, найденный автором с сотрудниками (см. РЖХим, 1954, 16301, 48066; 1955, 40147), использован Буллоком и Хэндом (РЖХим, 1957, 68854) без ссылки на оригинальные работы. Указывается, что последние авторы получили более низкие выходы аналогичных в-в.

В. Антонов

**32469. Удобный синтез β-(индолил-3)-DL-молочных кислот. Гортаковский, Армстронг** (Convenient synthesis for β-(3-indolyl)-DL-lactic acids. Gortatowski Melvin J., Armstrong Marvin D.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1217—1220 (англ.)

Конденсацией грамина (Ia), 5-метокси-(Iб) или 5-бензилокси-(Iв)-граминов с ацетоксималоновым эфиром (II) и гидролизом образующихся продуктов получены β-(индолил-3)-(IIIa), β-(5-метоксииндолил-3)-(IIIб) и β-(5-бензилоксииндолил-3)-(IIIв)- α-окси- α -карбоксипропионовые к-ты, декарбоксилированные в β-(индолил-3)-(IVa), β-(5-метоксииндолил-3)-(IVб) и β-(5-бензилоксииндолил-3)-(IVв)-DL -молочные к-ты. Гидрированием в спирте над Pd/C IVв превращена в некристаллизующуюся β-(5-оксииндолил-3)-DL-молочную к-ту, $R_f$ 0,28 [*изо*-$C_3H_7OH$, $NH_4OH$, $H_2O$ (8 : 1 : 1)]. При аналогичной последовательности р-ций из II и N,N-диметилбензиламина в толуоле в присутствии Na или из II и $C_6H_5CH_2Cl$ в спирте в присутствии $C_2H_5ONa$ получается с незначительными выходами (2—10%) DL-β-фенилмолочная к-та. К слабо кипящему р-ру 0,5 моля малонового эфира в 0,2 *л* $CH_3COOH$ постепенно добавляют 0,49 моля $(CH_3COO)_4Pb$, нагревают 1,5 часа при 100—105°, отгоняют $CH_3COOH$, приливают 0,3 *л* воды и извлекают эфиром II, выход 65%, т. кип. 137—138°/17 *мм*, $n^{30}D$ 1,4200. Смесь 0,1 моля Ia, 0,15 моля II, 0,07 *г* Na и 150 *мл* толуола кипятят ~20 час. в атмосфере $N_2$, р-р смешивают с 0,3 *л* воды, содержащей 15 *мл* конц. HCl, продукт извлекают эфиром, гидролизуют кипящим водно-спирт. р-ром NaOH, р-р подкисляют и извлекают дихлорэтиленом (V) IIIa, выход 45%, т. пл. 165° (из $CH_3COOH$-V). Аналогично из Iб, в получают IIIб, выход 65%, т. пл. 154° (из $CH_3COOH$-V), и IIIв, выход 51%, т. пл. 140° (разл.; из $CH_3COOH$-V). Смесь 0,01 моля IIIa—в, 0,1 моля хинолина и 0,1 *г* порошка Cu нагревают в атмосфере $N_2$ при 145, 170 или 200° соответственно и выделяют IVa, выход 75%, т. пл. 146—147° (из V); IVб, выход 72%, т. пл. 128—129° (из $CH_3COOH$-V), или IVв, выход 92%, т. пл. 124—125° (из V).

Д. Витковский

**32470. Некоторые опыты с дииндолилами. Фасих, Харли-Мейсон** (Some experiments with di-indolyls. Faseeh S. A., Harley-Mason John), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4141—4142 (англ.)

«β-Дииндолил» (I), т. пл. 207—208°, образующийся при кипячении 3,3'-дииндолила (II) с HBr (см. Oddo,

Raffa, Gazzetta, 1939, **69**, 562), при действии $HNO_2$ превращается в описанное ранее (см. Schmitz — Dumont и др., Liebigs Ann. Chem., 1933, **504**, 1) оксиминопроизводное, т. пл. 243° (разл.), что позволяет приписать I строение 2,3-дииндолила (**III**). **II** окисляется $PbO_2$ в кипящем этилацетате в разлагающийся при нагревании 3,3′-дииндоленинилиден; **III** и 2,2′-дииндолил, т. пл. 308—310° (из этилацетата), получающийся нагреванием (1 час, 280—290°) смеси ди-*о*-толилоксамида и $NH_2Na$, окисляются $PbO_2$ в неидентифицируемые продукты.

Д. Витковский

32471. **Доказательство наличия высокой энергии у промежуточных соединений в синтезе индолов по Фишеру. Новый класс гидроиндолов. Карлин, Карлсон** (Evidence for a high energy intermediate in the fischer indole synthesis. A new class of hydroindoles. Carlin Robert B., Carlson D. Peter), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 13, 3605—3606 (англ.)

2,6-диметилфенилгидразон ацетофенона нагревают с безводн. $ZnCl_2$ в р-ре $C_6H_5NO_2$ (130°, 1 час) и выделяют несколько соединений, в том числе 2-фенил-4,7-диметилиндол (I), выход 4%, т. пл. 65,5—66,5°, и 3а, 4, 7, 7а-тетрагидро-2-фенил-3а,5-диметил-(3Н)-псевдоиндолон-4 (II), выход 33%, т. пл. $II \cdot {}^1/_2H_2O$ 92—101°; оксим, т. пл. 230° (разл.); пикрат, т. пл. 224° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 214° (разл.). Для доказательства строения I синтезирован из 2,5-диметилфенилгидразона ацетофенона, а II превращен в 2-(β-фенилэтил)-2,6-диметилциклогексанон (**III**) (т. кип. 143°/1—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5205; оксим, т. пл. 115—116°); **III** образуется

IV R=H
V R=$CH_3$

также из 2,6-диметилциклогексанона. ИК-спектр II (в хлф.) 2,72, 6,02 и 6,22 μ, последняя полоса в кислых р-рах расщепляется на 6,12 и 6,24 μ; УФ-спектр II имеет полосу 242 *м*μ (ε 21 500), расщепляющуюся в кислых р-рах на 242 и 273 *м*μ (ε 10 500 и 16 500). При гидрировании II над Pt (из $PtO_2$) образуется продукт гидрирования (IV) в виде смеси стереоизомеров, т. пл. 56,5—58° и 92,5—93,5°; оксимы, т. пл. 162—164° и 177—179°. Обработка обоих **IV** $CH_2O$ и HCOOH приводит к одинаковому N-метил-**IV** (**V**), ИК-спектр которого указывает на наличие в нем двух форм (выделена одна, т. пл. 42—44°; оксим, т. пл. 138—140°). Водн. р-р йодметилата **V** пропускают через амберлит IRA-400 и выделяют гидроокись, которая при нагревании (120°/0,001 *мм*) превращается в 2-(β-диметиламино-β-фенилэтил)-2,6-диметилциклогексанон (**VI**); йодметилат, т. пл. 158—213° (разл.). **VI** обрабатывают 30%-ной $H_2O_2$ и выделяют N-окись-**VI** (пикрат, т. пл. 133—134,5°), разлагающуюся при 100°/15—20 *мм* до 2-(β-фенилвинил)-2,6-диметилциклогексанона (**VII**). Гидрирование **VII** над Pt (из $PtO_2$) в р-ре абс. $CH_3OH$ дает **III**.

И. Леви

32472. **Строение и свойства некоторых полициклических индоло- и хинолинопроизводных. Часть IX. Производные 1,3,4,5-тетрагидро-5-оксобенз-[cd]-индола. Манн, Тетлоу** (The structure and properties of certain polycyclic indolo- and quinolino-derivatives. Part IX. Derivatives of 1 : 3 : 4 : 5-tetrahydro-5-oxobenz [cd]indole. Mann Frederick G., Tetlow A. J.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3352—3366 (англ.)

В развитие прежних работ (см. часть VIII, РЖХим, 1958, 21541) изучался синтез 1,3,4,5-тетрагидро-1,2-диметил-5-оксобенз-[cd]-индола (I) для исследования его свойств. Выход I, полученного по схеме: 1,2-диметилиндол (II) → 3-(β-цианэтил)-**II** (**III**) → 3-(β-карбоксиэтил)-**II** (**IV**) → **I**, оказался незначительным. Вследствие этого по той же схеме из 5-метокси-**II** (**V**), у которого положение 4 активировано, синтезирован 6-метокси-**I** (**VI**). Р-ры **VI** в к-тах содержат его полярную форму (**VIa**). Существование последней подтверждается наличием у **VI** основных свойств, выражающихся в способности образовать нестойкий хлоргидрат (ХГ). При циклизации фенилгидразона (ФГ) и несимметричного метилфенилгидразона (МФГ) **VI** образуются соединения, выделяемые только в виде солей. Судя по данным ИК-спектров, эти соединения являются не ожидаемыми индолами, т. е. замещ. 6,11-дигидро-4Н-индоло-[4,3-ab]-карбазолами (**VIIa** R = H, **б** R = $CH_3$), а изомерными индолинами. Однако, в связи с не вполне ясным положением одного из атомов Н и по соображениям номенклатурного характера, им приписано строение **VIIa** и **VIIб** соответственно. **VI** при р-ции Пфитцингера дает темно-красную 4,6-дигидро-1-метокси-4,5-диметилиндоло- [3,4-bc] -акридинкарбоновую-7 к-ту в виде биполярного иона (**VIII**). При нагревании с конц. HCl **VIII** превращается в хлоргидрат 4,7-дигидроизомера (**IX**). Декарбоксилирование **VIII** и **IX** приводит соответственно к 4,6-дигидро-1-метокси-4,5-диметилиндоло-[3,4-bc]-акридину (**X**) и его 4,7-дигидроизомеру (**XI**). В отличие от описанных ранее изомерных пар подобных оснований (см., напр., РЖХим, 1956, 32510), **X** и **XI** не превращаются друг в друга при нагревании с к-тами или возгонке и при окислении дают не идентичные, а изомерные соединения — 6-оксо-**X** (**Xa**) и 7-оксо-**XI** (**XIa**). В связи с структурным сходством с лизергиновой к-той соединения **VIII**, **IX**, **X** и **XI** испытаны на мышах в качестве противовоспалительных средств при отеках, вызванных яичным альбумином, причем **XI** проявил небольшую активность. Смесь 5 *г* **II**, 3,4 *г* $CH_2{=}CHCN$, 1,7 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ и 1,7 *г* порошка Cu нагревают в трубке (120—130°, 12 час.), фильтруют, нейтрализуют р-ром $K_2CO_3$ и извлекают $CHCl_3$ **III**, выход 51%, т. пл. 108—109° (из водн. сп.). 9,2 *г* **II** и 9,2 *г* пропиолактона нагревают 3 часа при 150°, извлекают эфиром, фильтруют и экстрагируют из эфирного р-ра 10%-ным р-ром KOH **IV**, выход 51%, т. пл. 153—154° (из водн. сп.). **IV** получают также при кипячении **III** с 10%-ным р-ром KOH. 3 *г* **IV**, 125 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,02 *г* KCN кипятят 20 час., удаляют $(CH_3CO)_2O$ и получают ангидрид **IV**, т. пл. 117—118° (из сп.). Спирт. маточный р-р упаривают, кипятят остаток с 5%-ным NaOH (15 мин.) и извлекают эфиром масло, из которого получен 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) **I**, моноэтанолят, т. пл. 237—239° [разл.; определение производилось в запаянном эвакуированном капилляре (ЭК)]. Для получения 1-этил-2,5,7-триметилиндола (**XII**), у которого положение 4 должно быть заметно активированным, 121 *г* 2,4-диметиланилина (**XIII**) смешивают с 109 *г* $C_2H_5Br$, выдерживают 3 дня и получают N-этил-**XIII** (**XIV**) в виде бромгидрата, выход 57%, т. пл. 151—152° (из ацетона), т. кип. **XIV** 57,5°/0,4 *мм*. 110 *мл* **XIV** смешивают с HCl (к-той), нитрозируют при охлаждении р-ром $NaNO_2$ и извлекают эфиром N-нитрозо-**XIV**, выход 85%. К эфирному р-ру последнего прибавляют $LiAlH_4$ в эфире и после восстановления получают $2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3N(C_2H_5)NH_2$, выход 69%, т. кип. 73°/0,4 *мм*, который действием ацетона превращают в 40%-ной $CH_3COOH$ в гидразон, выход 96%. Попытки превратить этот гидразон в **XII** не удались. К 1845 *г* *п*-анизидина в 1 *л* $CH_3OH$ приливают 1425 *мл*

$(CH_3)_2SO_4$ так, чтобы р-р слабо кипел, нагревают 2 часа при 100°, отгоняют $CH_3OH$, остаток обрабатывают 750 *г* NaOH в 1,5 *л* воды, растворяют полученное масло в конц. HCl, прибавляют лед и нитрозируют р-ром $NaNO_2$ при т-ре < 10°; выход *п*-$CH_3OC_6H_4N(NO)$-$CH_3$ 31%, т. пл. 42—44° (неочищ.). Нитрозамин восстанавливают $LiAlH_4$ как выше и получают *п*-$CH_3OC_6H_4N$-$(CH_3)NH_2$ (**XV**), выход 30%, т. кип. 139—142°/13 *мм*. При работе в бóльшем масштабе 166 *г* нитрозамина в 320 *мл* лед. $CH_3COOH$ прибавляют за 3—4 часа к смеси 480 *г* Zn-пыли с 600 *мл* 50%-ного спирта при 10—20°, через 1 час нагревают до 60°, фильтруют, сильно подщелачивают, извлекают эфиром и вытяжку фракционируют, выход **XV** 49%. 152 *г* **XV**, 80 *мл* ацетона и 5 *мл* $CH_3COOH$ нагревают 2 часа, образовавшийся гидразон кипятят 2 часа с 1,5 *л* спирта, насыщ. HCl, выливают в 10 *л* воды и получают **V**, выход 37%, т. кип. 434—137°/0,3 *мм*, т. пл. 76,5—77,5° (из сп.). Конденсацией *п*-$CH_3OC_6H_4NHCH_3$ с $BrCH_2CO$-$CH_3$ при 50° в присутствии $NaHCO_3$ получен *п*-$CH_3OC_6$-$H_4N(CH_3)CH_2COCH_3$, т. кип. 175°/12 *мм*, который при нагревании с *п*-$CH_3OC_6H_4NHCH_3$ в присутствии следов HCl (к-ты) дал 5-метокси-1,3-диметилиндол, т. пл. 59—60,5° (из сп.). 87,5 *г* **V**, 36 *мл* $CH_2=CHCN$, 30 *мл* $CH_3COOH$ и 5 *г* CuCl кипятят 6 час., выливают в $NH_4OH$ и отделяют 3-(β-цианэтил)-**V** (**XVI**), выход 84%, т. пл. 124,5—125,5° (из сп.). 10 *г* **V** нагревают с 5 *мл* пропиолактона (150°, 4 часа), обрабатывают как при получении **IV** и выделяют 3-(β-карбоксиэтил)-**V** (**XVII**), выход 6,7 *г*, т. пл. 119—120,5° (из 50%-ного сп.). 114 *г* **XVI** в 500 *мл* спирта кипятят 7 час. с 120 *г* NaOH в 1,2 *л* воды, спирт отгоняют, подкисляют и получают **XVII**, выход 96%. 20 *г* **XVII**, 100 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 100 *мл* $H_3PO_4$ нагревают 30 мин. при 165 ± 5°, выливают в воду и отфильтровывают 6-окси-**I** (**XVIII**), выход 4,3 *г*, т. пл. 142—144° (из сп.); водн. р-р извлекают $CHCl_3$ и из вытяжки р-ром $Na_2CO_3$ экстрагируют 3-(β-карбоксиэтил)-5-окси-**II**, выход 23%, т. пл. 147—149° (из воды), который циклизуется в указанных выше условиях в **XVIII**. Действием $(CH_3)_2SO_4$ 3-(β-карбоксиэтил)-5-окси-**II** превращается в **XVII**, а при р-ции с ацетоновым р-ром *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в щел. р-ре дает 5-тозильное производное, т. пл. 199—200,5°. Из **XVIII** получены следующие производные: ФГ, т. пл. 238—239° (ЭК; капилляр опущен в прибор при 300°; из бзл.); 6-ацетил-**XVIII**, т. пл. 157,5—158° (из сп.); ФГ, т. пл. 224,5—225,5° (ЭК, при 219°); 6-тозил-**XVIII**, т. пл. 208—209° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 265° (ЭК, при 255°, из ксилола); хлоргидрат, полученный действием спирт. р-ра HCl на **XVIII**, очень нестоек. В связи с наличием водородной связи —OH... ...O=C<, подтверждаемым ИК-спектром, **XVIII** метилируется только при применении большого избытка $(CH_3)_2SO_4$: 23,6 *г* **XVIII** растворяют в 600 *мл* теплого ацетона и попеременно прибавляют по 10 *мл* 30%-ного р-ра NaOH и 7 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ до прекращения выделения осадка; всего расходуется ~10 молей $(CH_3)_2SO_4$. Р-р разбавляют 1 *л* воды и удаляют ацетон, т. пл. **VI** 144—145° (из сп.); ФГ, т. пл. 150—150,5° (из сп.); МФГ, т. пл. 131—132° (ЭК, при 127°, из сп.). При пропускании в бензольный р-р **VI** безводн. HCl выделяется неустойчивый темно-красный ХГ **VI**. По данным ИК-спектра этот ХГ содержит HO-группу (образовавшуюся в результате протонирования атома O в **VIa**) и не содержит ≡NH+-группы. При прибавлении спирт. HCl к спирт. р-ру **VI** с последующим упариванием в вакууме получается бурый порошок с т. пл. 207° (из ацетона + спирт. HCl) не установленного строения. 2 *г* ФГ **VI** в 15 *мл* спирта смешивают с 15 *мл* насыщ. спирт. р-ра HCl, кипятят 3 часа, выдерживают ~12 час. при 0° и получают 1 *г* ХГ **VIIa**, т. пл. 296° (ЭК, при 285°); йодгидрат **VIIa**, т. пл. 304° (разл.; ЭК, при 300°); тиоцианат, т. пл. 279° (ЭК, при 275°); пикрат, т. пл. 240—241° (ЭК, при 230°). Аналогично **VIIa** из 1 *г* МФГ **VI** (кипячение, 5 час.) синтезируют ХГ **VIIб**, который выделяют из сконцентрированного реакционного р-ра прибавлением ацетона, выход 0,45 *г*, т. пл. 343° (ЭК, при 340°); йодгидрат **VIIб** (гемигидрат), т. пл. 341° (ЭК, при 339°); перхлорат, т. пл. 314° (ЭК, при 310°); свободное основание быстро изменяется на воздухе. 4,5 *г* **VI**, 3,3 *г* изатина, 10 *мл* 40%-ного р-ра KOH и 40 *мл* спирта кипятят 30 час., прибавляют воду и $CH_3COOH$ и извлекают $CHCl_3$ ацетат **VIII**, который выделяют из сконцентрированных вытяжек прибавлением петр. эфира; при кристаллизации из смеси спирта с ацетоном ацетат диссоциирует и превращается в свободную **VIII**, выход 5,8 *г*, т. пл. 190° (ЭК, при 150°, из сп.-ацетона). Из р-ров **VIII** в 10%-ном р-ре NaOH выделяется Na-соль **VIII**. 1 *г* **VIII** при 0,001 *мм* постепенно нагревают до 300° и получают **X**, выход 44%, т. пл. 156—158° (ЭК, при 150°, из сп.); осторожное нагревание ацетата **VIII** при 15 *мм* также приводит к **X**. ХГ **X** очень гигроскопичен; йодгидрат, т. пл. 196—197° (разл.; при 194°, из водн. сп.); кислый сульфат. т. пл. 232° (ЭК, при 230°, из водн. сп.). При окислении действием $KMnO_4$ в ацетоне **X** превращается в **Xa**, выход 50%, т. пл. 220—223° (ЭК, при 215°, из бзл.), **Xa** не дает ДНФГ, йодгидрат **Xa**, т. пл. 296—299° (ЭК, при 290°, из водн. сп.). К р-ру 3,8 *г* **VIII** в 130 *мл* теплой воды прибавляют 30 *мл* конц. HCl, нагревают 20 мин. и получают ХГ **IX**, выход 78%, т. пл. 160—170° (ЭК, из разб. HCl), повторно плавится при 235°. Декарбоксилирование 1 *г* ХГ **IX** при 280—300°/0,001 *мм* приводит к **XI**, выход 78%, т. пл. 239—240° (ЭК, при 238°, из бзл.); йодгидрат моногидрат, т. пл. 310—311° (ЭК, при 305°, из сп.). Изомеризовать **X** при кипячении с разб. HCl и получить этим путем **XI** не удалось. **XI** аналогично **X** окислен в **XIa**, выход 10%, т. пл. 305—308° (ЭК, при 280°, из $CH_3OCH_2CH_2OH$ с предварительной возгонкой в вакууме). **XIa** не дает ДНФГ, йодгидрат гемигидрат гигроскопичен, т. пл. 336—338° (ЭК, при 330°). Приведены кривые УФ-спектров 1,3,4,5-тетрагидро-5-оксобенз-[cd]-индола, **VI**, **VIII**, **IX**, **X**, **Xa**, **XI**, **XIa** и **XVIII** и частоты в ИК-спектрах ХГ **VI**, **VIIa—б**, **VIII**, **Xa** и **XVIII**. Г. Браз

**32473. Синтез некоторых новых бисчетвертичных аммониевых солей с ожидаемым действием на холинореактивные системы.** **В а с с е р м а н Х. М.**, Zinātnisko rakstu krājums. Rīgas med. inst., Сб. научн. работ. Рижск. мед. ин-т, 1956, вып. 5, 23—36

Для изучения связи между хим. строением и фармакологич. действием на холинореактивные системы, исходя из фурфурола (**I**), синтезированы две серии бисчетвертичных аммониевых солей (БАС) с общими ф-лами: $^{-}J[(CH_2)_5{>}N^{+}(R)(CH_2)_n(R)N^{+}{<}(CH_2)_5]J^{-}$ (А) и $^{-}J[(CH_2)_4{>}N^{+}(R)(CH_2)_n(R)N^{+}{>}(CH_2)_4]J^{-}$ (Б) следующим общим методом: 0,03 моля пиперидина (**II**) или пироллидина (**III**) нагревают (запаянная трубка, 100°, 6 час.) соответственно с 0,01 моля $J(CH_2)_4J$ или $J(CH_2)_5J$ в 2,5 *мл* абс. спирта. Перечисляются значения *n*, R и т. пл. в °C (из сп.) для серии А; 4, $CH_3$ 263—265 (**IV**); 5, $CH_3$, 252—256; 4, $C_2H_5$, 228—229; 5, $C_2H_5$, 218—220; 4, *изо*-$C_3H_7$, 201—202; 5, *изо*-$C_3H_7$, 192—193; 4, *н*-$C_4H_9$, 224; 5, *п*-$C_4H_9$, 192—194, 4, *изо*-$C_4H_9$, 236; 5, *изо*-$C_4H_9$, 218—221; 4, $(CH_3)_2CHCH_2$-$CH_2$, 252; 5, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, 266—268; 4, $CH_2C_6H_5$, 204 (**V**); 5, $CH_2C_6H_5$, 198 (**VI**); 4, α-фурилметил, 164—166; 5, α-фурилметил, 178; 4, $(CH_2)_2OH$, 168—169; 5, $(CH_2)_2$-OH, 172—174; 4, $(CH_2)_4OH$, 233; 5, $(CH_2)_4OH$, 184—185; для серии Б: 4, $CH_3$, 275—276; 5, $CH_3$, 292 (**VII**); 4, $C_2H_5$, 211—214; 5, $C_2H_5$, 248—250; 4, $C_4H_9$, 248; 5, $C_4H_9$, 221—222; 4, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2$, 262—264; 5, $(CH_3)_2CH$-$CH_2CH_2$, 270; 4, $CH_2C_6H_5$, 190—192 (**VIII**); 5, $CH_2C_6H_5$, 168—170 (**IX**); 4, α-фурилметил, 188—190; 5, α-фурил-

метил, 200—201; 4, $C_6H_5$, —; 5, $C_6H_5$, —; 4, *n*-$C_6H_4CH_3$, —; 5, *n*-$C_6H_4H_4CH_3$, —; 4, $(CH_2)_2OH$, 172—174; 5, $(CH_2)_2OH$, 168—170. Исключение составляет дийодистый пиридазин-3,6-*бис*-(этокси-1-метилпиперидиний) (X), который получен метилированием соответствующего бис-третичного амина. Наиболее активными в-вами являются VII и IV. V—VI и VIII—IX проявляют, помимо ганглиоблокирующего действия, также и папавериноподобное. Необходимые для синтеза БАС третичные амины получены: 1) Методом Кларка $(CH_2)n > NH + HCOOH + RCOH \rightarrow (CH_2)n > NCH_2R$. К 0,5 моля 85%-ной HCOOH прибавляют по каплям 0,2 моля II, 0,23 моля I, нагревают (~100°, 2 часа и 140—145°, 3 часа), охлаждают, добавляют 25%-ной KOH, перегоняют с водяным паром, получают 2-фурфурил-II, выход 62%, т. кип. 93°/11 *мм* N-фурфурил-III, выход 68%, т. кип. 30—34°/6 *мм*. N-бензил-III, выход 70%, т. кип. 112°/8 *мм*; пикрат, т. пл. 128°, 2) Циклизацией 1,4-дигалоидбутанов с первичными аминами. По 0,05 моля $C_6H_5NH_2$ и 1,4-дибромбутана с 0,3 *г* $ZnCl_2$ нагревают (~100°, 6 час.), охлаждают, прибавляют 10%-ный р-р $NH_4OH$, получают N-фенил-III, выход 60%; т. кип. 132°/10 *мм*, N-метил-III; хлораурат, т. пл. 216°. 3) Алкилированием II и III соответствующими галоидалкилами. Эквимолекулярные кол-ва III и $Cl(CH_2)_2OH$ нагревают в трубке (~100°, 12 час.) и выделяют N-(2-оксиэтил)-III, выход 80,1%, т. кип. 80—84°/20 *мм*; N(δ-оксибутил)-II (при 140—150°), выход 65%, т. кип. 128—130°/18 *мм*. Пропусканием тетрагидрофурана (полученного из I) с $NH_3$ над $Al_2O_3$ получают III ($Al_2O_3$ промотировали 5%-ной окисью теории, что повысило выход до 65—68%). 3,6-дихлорпиридазин (XI) получен по схеме: I + малеиновый ангидрид → пиридазиндион-3,6 → XI. 0,05 моля N-оксиэтил-II (XII) в 10 *мл* абс. ксилола с 0,05 моля Na нагревают при 145° до растворения, прибавляют по каплям 0,025 моля XI в 10 *мл* ксилола, нагревают (145°, 8 час.) и выделяют основание, т. кип. 132°/6 *мм*, которое метилируют $CH_3J$, и получают X, выход 41,5% (считая на XII), т. пл. 238—239° (из абс. сп.). М. Линькова

32474. **Определение 1-метил-4-амино-N′-фенил-N′-(2-тенил)-пиперидина («Сандостен» фирмы Сандоз). Блажек, Стейскал** (Die Bestimmung von 1-Methyl- 4-amino- N-phenyl- N-(2-thenyl)- piperidin. (Sandosten — Sandoz). **Blazek J., Stejskal Z.D.**), Pharmazie, 1957, **12**, № 7, 409—410 (нем.)

Описано 2 метода колич. определения 1-метил-4-амино-N′-фенил-N′-(2-тенил)-пиперидина (I) в продажном препарате. Весовой метод основан на осаждении I при 70° кремневольфрамовой к-той (II) в 2%-ной HCl, состав осадка 4I · II, точность ± 3,5%. Второй метод — полярометрич. титрование I посредством II (катод — ртутнокапельный электрод, анод — насыщ. каломелевый электрод), для определения берут 25—50 *мг* I, состав осадка 2I · II ($SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2(C_{17}H_{22}N_2S \cdot C_4H_6O_6)$, точность ± 3—3,5%. Кратко изложены методики работы по обоим методам.

С. Гурвич

32475. **Изучение синтеза гидразида никотиновой кислоты. I. Прямая конденсация изоникотиновой кислоты с гидразингидратом. Шу Кай-кун** (Hsu Kai-kun), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 1, 23—27 (кит.; рез. англ.)

См. РЖХим, 1957, 74447.

32476. **Синтез 2-замещенных солей дегидрохинолизиния. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И.,** Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 1, 93—96

Реакцией на холоду в токе $N_2$ эфирных р-ров α-пиколиллития и диметилацеталей ацето- или бензоилацетальдегидов, разложением водой образующихся продуктов и последующей циклизацией их кипящей конц. HBr, синтезированы бромиды 2-метил-(I) (выход 27%, т. пл. 156—158°) и 2-фенил-(II) (выход 22,4%, т. пл. 150—153°)-2-оксихинолизиниев (1H, 2H), дегидратированные кипячением с $(CH_3CO)_2O$ в бромиды 2-метил-(выход 98%, т. пл. 185—186°) и 2-фенил-(III) [выход 21%, т. пл. 193—194° (гидрат)]-дегидрохинолизиниев. При аналогичной р-ции диметилацеталя пропиоацетальдегида получен непосредственно бромид 2-пропилдегидрохинолизиния, выход 31,2%, т. пл. 133—135°. II превращен в перхлорат [т. пл. 145—146° (из $CH_3OH$)], а III — в перхлорат [т. пл. 168—169,5° (из воды)] и пикрат [т. пл. 168—170° (из $CH_3OH$)] соответствующих оснований. I гидрирован в спирте над Pt-чернью в 2-метилхинолизидин; бромгидрат, т. пл. 221—223°; пикрат, т. пл. 154—156° (из сп.). Л. Щукина

32477. **Синтетические маточные средства. I. Синтез и реакции (индолил-3)-(пиридил-2)-карбинолов и 2,3-(2′,3′-индоло)-гексагидрохинолизинов. Бейдер, Орошник** (Synthetic oxytocics. I. Synthesis and reactions of 3-indolyl-2′-pyridylcarbinols and of 2,3-(2′,3′-indolo)-hexahydroquinolizines. **Bader Henry, Oroshnik William**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5686—5689 (англ.)

Действием 2-пиридил-Li (I) на 3-индолальдегид (II) синтезирован (индолил-3)-(пиридил-2)-карбинол (III). При каталитич. восстановлении III получены (индолил-3)-(пиперидил-2)-карбинол (IV) и 2-скатилпиперидин (V). Последний по видоизмененной р-ции Пикте — Шпенглера превращен в 2,3-(2′,3′-индоло)-гексагидрохинолизин (VI) и в 1′-оксиметильное производное VI (VII). Аналогично из IV синтезирован 9-окси-VI (VIII). Соединения VI, VIII и йодметилат VI (VIa) не оказывают значительного стимулирующего действия на мускулатуру матки. К р-ру I (из 1 моля 2-бромпиридина (IX) и 1,25 моля *н*-$C_4H_9Br$ в 1,3 *л* безводн. эф.) при —18—+4° (постепенно прибавляют 0,5 моля II и перемешивают при —18° еще 1,5 часа, выход III 81,1%, т. пл. 160—161° (из воды). Аналогично из 5-хлор-IX получен (индолил-3)-(5-хлорпиридил-2)-карбинол (X), выход после очистки дробной кристаллизацией из $CH_3OH$, $CHCl_3$ и из воды 23,2%, т. пл. 166—167° (из воды и из бзл.). 0,116 моля III гидрируют при 3 *ат* в 40 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 120 *мл* абс. спирта над 0,65 *г* Pt (из $PtO_2$), фильтрат выливают в р-р 30 *г* NaOH в 2 *л* воды и отделяют маслянистый V, затвердевающий при 0°, выход 51,6%, т. пл. 156—156,5° (из бзл.); хлоргидрат, моногидрат, т. пл. 78—82° (из *изо*-$C_3H_7OH$-бзл.-эф.). Бензольный маточный р-р после кристаллизации V упаривают и прибавлением циклогексана выделяют *симм*-простой эфир IV, выход 30%, т. пл. 119,5—121,5° (из циклогексана). Из водно-щел. р-ра, из которого выделен неочищ. V (см. выше), извлекают эфиром IV, выход 3,5%, т. пл. 200—201,5° (из ацетона). К 0,02 моля V в 20 *мл* $CHCl_3$ прибавляют при 0° 0,02 моля хлораля, кипятят 1 час, упаривают, остаток растворяют в 60 *мл* смеси $C_6H_6$-безводн. эфир (1 : 1), р-р прибавляют к 0,02 моля $LiAlH_4$ в 40 *мл* эфира, кипятят 6 час. и получают 1-метил-2-скатилпиперидин, выделенный в виде хлоргидрата, выход 64%, т. пл. 222,5—226,5° (из *изо*-$C_3H_7OH$-бзл.); основание, т. пл. 109—110° (из циклогексана-петр. эф.). 0,03 моля V постепенно прибавляют при 0° к 3,5 *г* 98%-ной HCOOH, приливают 2,7 *г* 37%-ного формалина и 4 *мл* воды, кипятят 13 час., выливают в 300 *мл* 3%-ного р-ра NaOH и получают VI, выход 55%, т. пл. 218—219° (из бзл. и бзл.-циклогексана); хлоргидрат, т. пл. 236,5—238,5° (из воды). 1 *г* VI в 200 *мл* $C_6H_6$ и 10 *мл* спирта оставляют на 3 дня с небольшим избытком $CH_3J$, выход VIa 67%, т. пл. 277°. 0,03 моля V, 22,5 *мл* 37%-ного формалина и 20 *мл* *изо*-$C_3H_7OH$ нагревают 5 час. в трубке при 140—150°,

выливают в 1 *л* воды, подщелачивают и выделяют **VII**, выход 50%, т. пл. 180,5° (плавится повторно при 213—214°); хлоргидрат, т. пл. 218—219° (разл.; из *изо*-$C_3H_7OH$-бзл.-эф.). К 0,6 *г* **IV** в 2 *мл* воды приливают 0,3 *мл* HCOOH, затем 0,3 *мл* 37%-ного формалина, выдерживают 3 дня при ~20° и после прибавления 10%-ного р-ра NaOH выделяют **VIII**, т. пл. 234—236° (из *изо*-$C_3H_7OH$). Приведены положения полос в УФ-спектре ($\lambda_{макс}$ и ε) **III — VIII**, **X**, скатола, 3-оксиметилиндола и 2,3-диметилиндола. Г. Браз

32478. **О 4-аминохинолинах. II. Некоторые 4-аминохинолилхинолины. Чаттерджи** (A note on 4-amino quinolines. II. Some 4-amino quinolyl quinolines. Chatterjee A. K.), Sci. and Culture, 1957, **23**, № 2, 109—110 (англ.)

Кипячением (6—40 час.) замещ. 4-хлорхинолинов с эквивалентным кол-вом 8-аминохинолинов в спирте синтезированы потенциально противомалярийные (в скобках указаны т. пл. в °C) 2,8-диметил-[172 (из сп.)], 2,6-диметил-[160 (из сп.)], 2-метил-6-хлор-[212 (из сп.)], 2-метил-8-хлор-[150 (из 50%-ного сп.)] и 2-метил-6-бром-[211 (из сп.)]-4-(8′-хинолиламино)-хинолины, а также 2-метил-6-бром-[271 (из хлф.)], 2,6-диметил-[238 (из сп.)], 2,8-диметил-[246 (из хлф.)] и 2-метил-6-хлор-[268 (из $CH_3COOH$)]-4-(6′-хлор-8′-хинолиламино)-хинолины. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 8049. Л. Щукина

32479. **Синтезы производных 4-бензилхинолина. I. Нитрование 4-бензилхинолина. Номото** (Synthesis of 4-benzylquinoline derivatives. I. Nitration of 4-benzylquinoline. Nomoto Keizo), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 4, 297—300 (англ.)

Конденсацией 4-хлорхинолина (**I**) и фенилацетонитрила в спирте в присутствии $NH_2Na$ (16 час., при ~20°, затем кипячение 10 час.) получен α-(хинолил-4)-α-фенилацетонитрил, гидролизованный конц. $H_2SO_4$ в соответствующий амид, т. пл. 269° (из $C_4H_9OH$), превращенный 5-часовым кипячением с 60%-ной $H_2SO_4$ в 4-бензилхинолин (**II**), т. кип. 198°/2 *мм*, 150—153°/0,004 *мм*, сульфат, т. пл. 197°, пикрат (ПК), т. пл. 171—173°, хлоргидрат, т. пл. 175—177°. **II** нитруется смесью конц. $H_2SO_4$ и $HNO_3$ при 30° в 4(*n*-нитробензил)-хинолин, т. пл. 135,5°, окисляющийся р-ром $KMnO_4$ в *n*-$C_6H_5NO_2$ и восстановленный Sn и HCl в 4-(*n*-аминобензил)-хинолин, т. пл. 130—132°, превращенный диазометодом в 4-(*n*-бромбензил)-хинолин, т. кип. 167°/0,2 *мм*, ПК, т. пл. 188°, перхлорат, т. пл. 151,5—152,5°, синтезированный также конденсацией *n*-бромфенилацетонитрила (**III**) и **I** в присутствии $NH_2Na$ (см. выше). 3 *г* *n*-бромбензальдегида, 2 *г* роданина, 15 *мл* $CH_3COOH$ и 4 *г* $CH_3COONa$ кипятят 1,5 часа, продукт (т. пл. 237—238°) растворяют в горячем 8%-ном р-ре NaOH, подкисляют HCl, отделяют тиокетокислоту, т. пл. 185°, которую смешивают с р-ром $NH_2OH$ (из 3 *г* $NH_2OH \cdot HCl$) в 20 *мл* спирта, нагревают 30 мин., отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 5 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, подкисляют, продукт кипятят 30 мин. с $(CH_3CO)_2O$ и выделяют **III**, т. кип. 145—150°/3—4 *мм*. Л. Щукина

32480. **Синтез некоторых производных хинолина и изохинолина. Тани, Исибаси** (Tani Chiaki, Ishibashi Ken-ichi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 3, 293—295 (японск.; рез. англ.)

С целью исследования эстрогенных свойств из йодметилата (**Iа**) и йодэтилата 6-метоксихинолина (**Iб**) синтезированы 1-метил-(**II**) и 1-этил-2-*n*-ацетоксифенил-6-ацетокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолины (**III**), а из 2-*n*-метоксифенил-N-*м*-метоксифенетилбутирамида (**IV**) 1-(α-этил-*n*-оксибензил)-3,4-дигидроизохинолинол-6 (**V**) и 1-(α-этил-*n*-оксибензил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинол-6 (**VI**). Из **Iа** и **б** с *n*-метоксимагнийбромфенилом по Гриньяру получают 1-метил-(**VII**) и 1-этил-2-*n*-метоксифенил-6-метоксихинолины (**VIII**), при восстановлении которых Na в спирте получают 1-метил-(**IX**) и 1-этил-2-*n*-метоксифенил-6-метокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолины (**X**), последние в результате омыления HBr и ацетилирования дают **II** и **III**. При действии $POCl_3$ на **IV** замыкается дигидроизохинолиновый цикл и образуется 1-(α-этил-*n*-метоксибензил)-6-метокси-3,4-дигидроизохинолин (**XI**), который при обработке HJ дает **V**, а при восстановлении Zn в $CH_3COOH$ 1-(α-этил-*n*-метоксибензил)-6-метокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (**XII**). Последний при действии HJ дает **VI**. Из 1 *г* **Iа** получают 0,8 *г* **VII**, т. пл. 101—102° (из $CH_3OH$). **VIII**, т. пл. 79—80° (из $CH_3OH$). 1 *г* **VII** восстанавливают 6 *г* Na, 50 *мл* спирта, получают 0,7 *г* **IX**, т. пл. 71—72° (из $CH_3OH$). **X**, т. пл. 84—85° (из $CH_3OH$). 0,3 *г* **IX** кипятят 2 часа в 10 *мл* HBr (*d* 1,38), отгоняют HBr в вакууме и остаток кипятят 2 часа с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 0,1 *г* $CH_3COONa$, получают 0,2 *г* **II**, т. пл. 99—100° (из разб. $CH_3OH$). **III**, т. пл. 115° (из $CH_3OH$). Из 1 *г* *м*-метоксифенетиламина и 1,4 *г* хлорангидрида 2-*n*-метоксифенилмасляной к-ты в $CHCl_3$ с избытком 5%-ного NaOH (0—5°) получают 1,6 *г* **IV**, т. пл. 60° (из разб. $CH_3OH$). 1 *г* **IV** кипятят 3 часа с 10 *мл* $POCl_3$, отгоняют $POCl_3$ в вакууме, обрабатывают водой и $NH_4OH$, получают **XI**; пикрат, т. пл. 151—152° (из разб. ацетона). Р-р 0,7 *г* **XI** в 3,5 *мл* $CH_3COOH$ кипятят 2 часа с 20 *мл* HJ (*d* 1,72). После отгонки к-т и подщелачивания получают 0,3 *г* **V**, т. пл. 154—155° (из сп.). 0,5 *г* **XI** кипятят 5 час. с 1,5 *г* Zn-пыли, 20 *мл* 50%-ной $CH_3COOH$, после обработки $NH_4OH$ получают 0,3 *г* **XII**; пикрат, т. пл. 196—197° (из разб. ацетона). 0,5 *г* **XII** обрабатывают HJ так же, как **XI**, получают 0,2 *г* **VI**, т. пл. 104—105° (из разб. $CH_3OH$). Н. Швецов

32481. **Реакция Дильса — Альдера для диеновых систем, содержащих азот. I. Реакция 1-стирил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолина с малеиновым ангидридом. II. Реакция 1-циклогексенил-3,4-дигидро-6,7-диметоксиизохинолина с малеиновым ангидридом. Томимацу** (Tomimatsu Yoschio) Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, № 1, 7—10; № 2, 186—190 (японск.; рез. англ.)

*I.* Реакция Дильса — Альдера для диеновых систем, содержащих азот (C=C—C=N или N=C—C=N вместо более широко исследованной системы C=C—C=C) изучена на примере 1-R-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолина (**I**), где R — непредельный остаток: **а** R = $C_6H_5CH{=}CH$, **б** R = $CH_2{=}CH_2$, **в** R = $CH_2(CH_2)_3CH{=}C$ (кольцо), **г** R = $CH_2(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH$ (кольцо), **д** R = $CH_2(CH_2)_3CH(COOH)CH$ (кольцо). В качестве диенофила был использован малеиновый ангидрид (**II**). В данном случае диеновый синтез должен был привести к получению производного хинолизина. В качестве исходных диенов были избраны **Iа**, гораздо более доступный по синтезу чем **Iб**, а затем **Iв** (см. сообщение II). **Iа** был получен из 3,3 *г* гомовератриламина (**III**) с 3 *г* $C_6H_5CH{=}CHCOCl$ р-цией Шоттен — Баумана (с 10%-ным р-ром $Na_2CO_3$; выход 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3(CH_2)_2NHCOCH{=}CHC_6H_5$ (**IV**) 5,5 *г*, т. пл. 127°) с последующей циклизацией **IV** действием $POCl_3$ (120—130°, 2 часа), т. пл. пикрата **Iа** 188—189° (разл.). Конденсация 3 *г* **Iа** с 1,5 *г* **II** привела к образованию ангидрида (**Vа**), выход 18%, т. пл.

V а, б    VI а, б

а R=H, R′=$C_6H_5$
б RR′=−$(CH_2)_4$−

пикрата 218—220° (разл.). **Из** 1,2 *г* **Va с** помощью гидрирования (0,1 *г* $PtO_2$, 71 *мл* $H_2$) и гидролиза (20 *мл* 5%-ного р-ра KOH) было получено 3,4-дикарбокси-(3,4)-производное **VIa (VII).** Путем декарбоксилирования (200—210°, хинолин, Cu) **VII** было превращено в **VIa**, выход 0,5 *г* из 1,3 *г* **VII**, т. пл. 2 **VIa** · $H_2PtCl_6$ (**VIII**) 128—129° (разл.). Для сравнения **VIII** был синтезирован из равномолекулярных кол-в **III** и β-фенилглутарового ангидрида в присутствии 10%-ного р-ра $Na_2CO_3$; при этом получается 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3(CH_2)_2$-$NHCOCH_2CH(C_6H_5)CH_2COOH$ (выход 87,3%, т. пл. 158—160°), который действием $(CH_3CO)_2O$ был превращен в 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3(CH_2)_2NCOCH_2CH(C_6H_5)CH_2CO$ (**IX**), выход 62%, т. пл. 159—162°; электролитич. восстановление **IX** по Тафелю (Pb-электроды, 6—7 *а* на 100 *см*², 20—25°) привело к получению 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3(CH_2)_2$-$N(CH_2)_2CH(C_6H_5)CH_2CO$ с выходом 76%; нагреванием с $POCl_3$ (120—130°) в нем был замкнут 3-й цикл с образованием хлористого 1,2,3,4,6,7-гексагидро-9,10-диметокси-2-фенилбензо-[a]-хинолизиния (**X**), т. пл. пикрата 211—212° (разл.). В результате гидрирования **X** (0,1 *г* $PtO_2$, 35 *мл* $H_2$) был получен **VIII.** Сопоставление УФ-спектров **VIII,** полученных обоими способами, подтвердило их идентичность.

*II.* Взаимодействие **Iв с II,** проведенное в тех же условиях, как и р-ция получения **Va,** привело к образованию **Vб,** который был выделен и охарактеризован в виде пикрата. С целью установления подлинного строения **Vб** и окончательного доказательства того, что оно, как и **Va,** представляет собой производное бензохинолизина было осуществлено гофмановское расщепление **Vб** путем трехкратного восстановления, омыления и действия $CH_3J$; при этом было достигнуто отщепление $(CH_3)_3N$ и выделение нейтр. в-ва; из которого в результате окисления была получена 6-этилвератровая к-та (**XI**), что подтверждает наличие бензохинолизина в основе строения исходного **Vб.** Таким образом было установлено, что диеновая система C=C—C=N, у которой группировка C=N является составной частью дигидроизохинолинового кольца в положении 1,2, может участвовать в р-ции Дильса — Альдера. Из 4 *г* **III** и 3,2 *г* $CH_2(CH_2)_3CH{=}{=}CCOCl$ был получен в присутствии 10%-ного р-ра $Na_2CO_3$ 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3(CH_2)_2NHCOC{=}CH(CH_2)_3CH_2$, выход 82%, т. пл. 71—72°; при нагревании с $POCl_3$ при 130° он был превращен в **Iв**, выход 75%, т. пл. пикрата 178—179° (разл.). Из 3 *г* **Iв** и 1,6 *г* **II** получили **Vб,** выход 23%, т. пл. пикрата 206—207° (разл.). Гидрирование 3,2 *г* **Vб** (0,1 *г* $PtO_2$), омыление 3%-ным р-ром KOH и взаимодействие с 1,2 *г* $CH_3J$ в спирте привело к образованию йодметилата 3,4-дикарбокси-**VIб (XII),** выход 1,9 *г*, т. пл. 188—189°. Его расщепили в положении 4,5 путем нагревания с AgOH (выход 31%), гидрировали 0,5 *г* расщепленного в-ва (0,05 *г* $PtO_2$) и затем обработали 0,3 *г* $CH_3J$ при 100—110°, выход йодметилата 1,2-дигидро-N-метил-**Iг** 0,4 *г*, т. пл. 167—174°. Дальнейшее гофмановское расщепление полученного в-ва привело к образованию 3,4-$(CH_3O)_2$-6-$C_2H_5$-$C_6H_2CH$-U+$(CH_3)_3]CHCH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_2J^-$ т. пл. 165—172°, а затем $N(CH_3)_3$ и в-ва, которое в р-ции с 2%-ным р-ром $KMnO_4$ при 40—50° превратилось в **XI** с т. пл. 142°. Из р-ции расщепления **XII** удалось также получить путем окисления продукта р-ции 2%-ным р-ром $KMnO_4$, пикрат 1,2-дигидро-N-метил-**Iд (XIII)** с т. пл. 152—153°; **XIII** был также синтезирован из 5 *г* N-метил-III и 3,9 *г* *транс*-гексагидрофталевого ангидрида, с последующей циклизацией образовавшегося в этой р-ции 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH_2N(CH_3)CO$-$CHCH(COOH)(CH_2)_3CH_2$ (выход 82%, т. пл. 128—130°) действием $POCl_3$, а затем NaJ и, наконец, обработкой полученного при этом йодметилата **Iд** (выход 78,4%, т. пл. 201—202°) AgCl, сопровождающейся гидрированием над Pt; выход на последней стадии 52%.

Е. Головчинская

**32482. Строение *x*-бромацетил-N-ацетил-9,10-дигидроакридина. Сарджант** (Structure of *x*-bromoacetyl-N-acetyl-9,10-dihydroacridine. Sargent Lewis J.). J. Organ. Chem., 1957, **22,** № 11, 1494—1496 (англ.)

Синтезированный ранее *x*-бромацетил-N-ацетил-9,10-дигидроакридин (I) (см. Sargent L. J.. Small L. F., J. Organ Chem., 1948, **13,** 447) восстановлен в спирте в присутствии $CH_3COONa$ и Pd/C в некристаллизующийся *x*, N-диацетил-9,10-дигидроакридин (II); семикарбазон, т. пл. 150—153° (из $CH_3OH$), гидролизованный горячим спирт. р-ром KOH в *x*-ацетил-9,10-дигидроакридин (III), т. пл. 174,5—176°, восстановленный по Кижнеру в *x*-этил-9,10-дигидроакридин, т. возг. 105°/0,1 *мм*, т. пл. 127—129°, котрый окислен $K_2Cr_2O_7$ в $H_2SO_4$ в 3-этилакридин (IV); перхлорат, т. пл. 176—178°, чем показано строение I и всех полученных в-в. Иначе **III** окислен $K_2Cr_2O_7$ в 3-ацетилакридин, т. пл. 135—136,5° восстановленный по Кижнеру в **IV, II** может быть получен с незначительным выходом ацилированием N-ацетил-9,10-дигидроакридина $CH_3COBr$ по Фриделю — Крафтсу.

Л. Щукина

**32483. О замещенных в положении 9 производных 8-нитро- и 2-метокси-8-нитроакридина. Екунди, Пател** (Über in 9-Stellung substituierte 8-Nitro-und 2-Methoxy-8-Nitroacridine. Yekundi K. G., Patel S. R.), Chem. Ber., 1957, **90,** № 11, 2448—2450 (нем.)

Взаимодействием 3′-нитро-4-метоксидифениламинокарбоновой-2 к-ты (I) с $POCl_3$ получена смесь, из которой выделен 2-метокси-8-нитро-9-хлоракридин (II), превращенный далее в 9-[(δ-диэтиламино-α-метилбутил)-амино]-(III), 9-фенокси-(IV) и 9-амино-2-метокси-8-нитроакридин (V). Смесь 7 *г* 2-Br-5-$CH_3OC_6H_3$-COOH, 5 *г* 3-$O_2NC_6H_4NH_2$, 5 *г* безводн. $K_2CO_3$, 30 *мл* $C_5H_{11}OH$ и небольшого кол-ва Cu-порошка кипятят 5 час., отгоняют с паром, фильтруют и подкисляют HCl (к-той); получают **I**, т. пл. 225° (из $CH_3COOH$). Смесь 8 *г* **I** и 24 *мл* $POCl_3$ нагревают 2 часа при 130°, выливают в смесь $NH_4OH$ и льда, сухой осадок кипятят с 50 *мл* $CCl_4$ и остаток очищают дробной кристаллизацией из толуола; получают 0,7 *г* **II**, т. пл. 247°. К горячему р-ру 1 *г* **II** в 5 *мл* фенола прибавляют 0,5 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)NH_2$ нагревают (110°, 2 часа), обрабатывают 10%-ным р-ром NaOH, декантируют, остаток промывают водой, извлекают 100 *мл* 5%-ной $CH_3COOH$, вытяжку обрабатывают избытком $NH_4OH$, извлекают эфиром и эфирный р-р обрабатывают спирт. р-ром HCl; получают дихлоргидрат **III**, т. разл. 192° (из сп.-ацетона). 1 *г* **II** в 5 *мл* фенола нагревают (110°, 1 час), обрабатывают 10%-ным р-ром NaOH; получают **IV**, т. пл. 185°. К р-ру 1 *г* **II** в 5 *мл* фенола прибавляют 0,2 *г* $(NH_3)_2CO_3$ и нагревают 1 час при 110°; получают **V**, т. пл. 295° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. $> 300°$. Аналогично вышеуказанному из 8-нитро-9-хлоракридина получают: 8-нитро-9-[(δ-диэтиламино-α-метилбутил)-амино]-акридин; дипикрат, т. разл. 245° (из сп.-ацетона); 8-нитро-9-феноксиакридин, т. пл. 214° (из водн. сп.), и хлоргидрат 8-нитро-9-аминоакридина, т. разл. 292°.

А. Травин

**32484. Нитрование некоторых фенил- и тиенилпиразолов. Сообщение I. Паррини** (Nitrazione di alcuni fenile-tienil-pirazoli. Nota I. Parrini Valerio), Ann. chimica, 1957, **47,** № 9, 929—950 (итал.)

Исследованы продукты нитрования 1-фенил-3,5-

диметил-(**Iа**), 5-фенил-3-метил-(**Iб**), 1,5-дифенил-3-метил-(**Iв**), 1,3,5-трифенил-(**Iг**) и 5-фенил-3-метил-1-(2,4-динитрофенил)-(**Iд**)-пиразолов и 5-тиенил-3-метил-(**IIа**), 5-тиенил-1-фенил-3-метил-(**IIб**), 5(3)-тиенил-3(5)-фенил-(**IIв**), 5(3)-тиенил-1,3(5)-дифенил-(**IIг**), 3,5-дитиенил-(**IIд**), 3,5-дитиенил-1-фенил-(**IIе**) и 5(3)-тиенил- 3(5)-фенил-1-(*n*-нитрофенил)-(**IIж**)-пиразолов. При нитровании **Iа**—в смесью $H_2SO_4$ (*d* 1,84) с равным объемом $HNO_3$ (*d* 1,48) (30 мин., 50—60°) образуются соответственно 1-(*n*-нитрофенил)-3,5-диметил-(**IIIа**) (т. пл. 154—156° (из сп.)), 5-(*n*-нитрофенил)-3-метил-(**IIIб**) (т. пл. 195° (из сп.)) и 1,5-ди-(*n*-нитрофенил)-3-метил-(**IIIв**) (т. пл. 181—184° (из $CH_3COOH$))-4-нитропиразолы. Строение **IIIа** подтверждено синтезом в аналогичных условиях из 1-(*n*-нитрофенил)-3,5-диметилпиразола. **IIIб** окислен кипящим р-ром $KMnO_4$ в 5-(*n*-нитрофенил)-4-нитропиразолкарбоновую-3 к-ту, т. пл. 184—185° (из сп.), полученную также нитрованием 5-фенилпиразолкарбоновой-3 к-ты. **IIIв** окисляется р-ром $KMnO_4$ в *n*-$NO_2$-$C_6H_4COOH$. Попытки получения **IIIб, в** циклизацией *n*-нитробензоилацетона с $N_2H_4 \cdot H_2O$ без р-рителя или с $NH_2NHC_6H_4NO_2$-*n* в $CH_3COOH$ не увенчались успехом, так как при этом вместо ожидаемых пиразолов образуются метил-(*n*-нитрофенил)-кетазин, т. пл. 199—201° (из $CH_3COOH$), и *n*-нитрофенилгидразон *n*-нитроацетофенона, т. пл. 174—177° (из диоксана) соответственно. При нитровании при 75° **Iг** получаются динитропроизводное, т. пл. 244—249° (из $CH_3COOH$), неустановленного строения, и тринитропроизводное, т. пл. 218—222° (из $CH_3COOH$), являющееся, вероятно, 1,3,5-три-(*n*-нитрофенил)-пиразолом. **Iд** нитруется при 80° в в-во, которому приписано строение 5-(*n*-нитрофенил)-3-метил-1-(2,4-динитрофенил)-пиразола, т. пл. 218—221°. **IIа** при нагревании (15 мин., 80°) с той же нитрующей смесью дает мононитропродукт, т. пл. 102—122° (из бзл.), а при 0—5° (30 мин.) — 3-метил-4-нитро-5-(*x*-нитротиенил)-пиразол, т. пл. 168—173° (из $CH_3COOH$), окисляющийся $KMnO_4$ в 3-метил-4-нитропиразолкарбоновую-5 к-ту, т. пл. 185° (из воды); **IIб** нитруется при 50° в 1-(*n*-нитрофенил)-3-метил-4-нитро-*x,x'*-динитротиенилпиразол, т. пл. 155—157° (из сп.), образующийся в тех же условиях из 1-(*n*-нитрофенил)-3-метил-5-тиенилпиразола (**IV**); **IIв** в зависимости от температурных условий р-ции дает два 3-нитропроизводных, т. пл. 238—240° (из $CH_3COOH$) и 238—241° (из $CH_3COOH$); **IIг** при 15—20° образует динитропроизводное, т. пл. 175—181° (из $CH_3COOH$); **IIд, е** при 0—30° дают 3-нитропроизводные, т. пл. 130° (из сп.) и 230° (из сп.). **IIж** нитруется при 20—30° в динитропродукт, т. пл. 115—121° (из сп.), а при 60—70° — в 4-нитропроизводное, т. пл. 128—131° (из $CH_3COOH$). **IIа**, т. пл. 118—123° (из лигр.), **IIб**, т. кип. 180°/20 *мм*, и **IV**, т. пл. 100—102° (из сп.), синтезированы нагреванием (20 мин., 100°; 2 часа, 100° или 1 час, 175° соответственно) теноилацетона (**V**) с $N_2H_4 \cdot H_2O$, $NH_2NHC_6H_5$ или $NH_2NHC_6H_4NO_2$-*n*; **IIв**, т. пл. 181—183° (из сп.), **IIг**, т. пл. 108—110° (из сп.), и **IIж**, т. пл. 137—142° (из $CH_3COOH$),— нагреванием 2-теноилбензоилметана (**VI**) с теми же производными гидразина, причем в последнем случае получается также *n*-нитрофенилгидразон 1-фенил-3-(2-тиенил)1,3-пропандиона, т. пл. 114—115° (из сп.); **IIд**, т. пл. 190—192° (из сп.), и **IIе**, т. пл. 188—190° (из сп.) — кипячением дитеноилметана с $N_2H_4 \cdot H_2O$ или $NH_2NHC_6H_5$. При нитровании **V** и **VI** смесью $H_2SO_4$ и $HNO_3$ при —10° образуются соответственно 2-(*x,x'*-динитротеноил)-ацетон, т. пл. 62°, Cu-соль, т. пл. 212—213° (разл.), и 2-(*x,x'*-динитротеноил)-4-нитробензоилметан, Cu-соль, т. пл. 225° (разл.). Д. Витковский

32485. **Реакции раскрытия-замыкания цикла в ряду гетероциклических соединений. V. Скорость превращения β-ацетилиндола в 4-(*o*-аминофенил)-3-метилпиразол в зависимости от условий опыта. VI. Влияние хлоргидрата гидразина и некоторых щелочных реагентов на вызываемое действием гидрата гидразина превращение β-ацетилиндола в 3-метил-4-(*o*-аминофенил)-пиразол. VII. Превращение гидразона β-ацетилиндола в пиразол. VIII. Образование 3(5)-(*o*-аминофенил)-пиразола и 3(5)-(*o*-аминофенил)-5(3)-метилпиразола при действии гидразингидрата на 4-оксихинолин и 2-метил-4-оксихинолин. IX. Действие гидразина, фенилгидразина и гидроксиламина на 2-метилхромон.** Альберти (Reazioni di apertura-chiusura nucleare nella serie eterociclica. Nota V. Sull'andamento delle reazioni di transformazione pirazolica dei β-acetilindoli in funzione delle condizioni sperimentali. Nota VI. Effetti esplicati dal cloridrato di idrazina e da alcuni agenti alcalini sulla trasformazione pirazolica dei β-acetilindoli operata dalla idrazina idrata. Nota VII. Sulla trasposizione pirazolica dell'idrazone del β-acetilindolo. Nota VIII. Sulla formazione del 3(5)-(o. aminofenil)-pirazolo e del 3(5)-(o. aminofenil)-5(3)-metilpirazolo per azione dell'idrazina idrata sulla 4. ossichinolina e sulla 2. metil-4, ossichinolina. Nota IX. Azione dell'idrazina, della fenilidrazina e dell'idrossilamina sul 2. metilcromone. Alberti Carlo), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 6, 736—750, 751—761, 762—771, 772—780, 781—788 (итал.)

*V*. Превращение β-ацетил-(**I**) или β-ацетил-α-метил-(**II**)-индолов при действии $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 3-метил-(**III**) и 3,5-диметил-(**IV**)-4-(*o*-аминофенил)-пиразолы соответственно не идет или почти не идет при 100°; повышение т-ры р-ции до 175—180° в этиленгликоле или до 155—160° в спирте ускоряет р-цию до 3 час. и повышает выход продуктов до почти теоретич., причем необходим не менее, чем 4-кратный избыток $N_2H_4 \cdot H_2O$. В $C_5H_5N$ или в пиперидине р-ция не идет. Показано, что р-ция проходит через промежуточную стадию образования гидразонов или кетазинов **I**, т. пл. 280—282° (из сп.), и **II**, т. пл. 263—265° (из сп.).

*VI*. При вызываемом действием $N_2H_4 \cdot H_2O$ превращении **I** или **II** в **III** и **IУ** добавка к реакционной смеси $N_2H_4 \cdot HCl$ в кол-ве ~0,1—0,2 моля по отношению к **I** и **II** оказывает благоприятное влияние на р-цию, делая возможным снижение т-ры до 150—165° и уменьшение кол-ва $N_2H_4 \cdot H_2O$ до 1—2 молей. Добавка же к реакционной смеси KOH или $C_2H_5ONa$ в кол-ве до 1 моля по отношению к **I** и **II** вызывает резкое снижение выходов продуктов реакции.

*VII*. Показано, что гидразон **I** (**V** гидразон), т. пл. 260—270°, с почти колич. выходом превращается в **III** при нагревании (3 часа, 155—160° или 170—180°) в этиленгликоле в присутствии 1—3 молей $N_2H_4 \cdot H_2O$, причем образуются также следы β-этилиндола (**VI**). При нагревании **V** в аналогичных условиях в присутствии 0,25 моля KOH выход **III** достигает 80%; при бо́льших кол-вах KOH выход **III** снижается и появляются заметные кол-ва **VI** и кетазина **I** (**VII**); в присутствии 3 молей $C_2H_5ONa$ в тех же условиях выход **III** равен 66—72%; снижение т-ры во всех случаях уменьшает выход **III**. При одновременном присутствии $N_2H_4 \cdot H_2O$ и KOH или $C_2H_5ONa$ выход **III** снижается до 10—25%, Применение $N_2H_4 \cdot HCl$ в кол-ве 0,1—0,4 моля на 1 моль **V** вместо $N_2H_4 \cdot H_2O$ также снижает выход **III** до 20—35%, а при увеличении кол-ва $N_2H_4 \cdot HCl$ получаются неидентифицируемые продукты. Смесь $N_2H_4 \cdot HCl$ и $CH_3COONa$ не дает благоприятных результатов. При 3-часовом кипячении в ксилоле или $C_5H_5N$ **V** превращается в **VII**; в этиленгликоле — в **VII**, выход 60%, и **III**, выход 40%, в хинолине образуются следы **III**; в $CH_3COOH$ возвращается неизмененный **V** и могут быть обнаружены лишь следы **III**.

*VIII.* При действии $N_2H_4OH$ на 4-окси-(VIIIа), 4-хлор-(VIIIб), 4-гидразино-(VIIIв), 2-метил-4-окси-, 2-метил-4-хлор- или 2-метил-4-гидразинохинолины в результате превращений, аналогичных описанным ранее (см. РЖХим, 1955, 55129), образуются 3-*о*-аминофенил-(IXа) или 5-метил-3-(*о*-аминофенил)-(IXб)-пиразолы. Строение **IXа** подтверждено дезаминированием в 3-фенилпиразол, т. пл. 78°, пикрат, т. пл. 177—178° (из сп.), синтезированный циклизацией фенилгидразона бензоилацетальдегида, или окислением 3-(*о*-гидразинофенил)-пиразола (X) $CuSO_4$ в $CH_3COOH$. 0,02 моля **VIIIа**, б или **в** и 0,18 моля $N_2H_4OH$ нагревают 5 час. при 160—165°, продукт растворяют в разб. HCl, подщелачивают $NH_3$ и получают **IXа**, выход ~100%, т. пл. 125° (из воды), пикрат т. пл. 191—192° (из $CH_3OH$), хлоргидрат (ХГ), т. пл. 244—245° (из абс. сп.), дихлоргидрат (ДХГ), т. пл. 249—250°. Аналогично получают IXб, выход 52—92,5%, т. пл. 122° (из воды), пикрат, т. пл. 176—177° (из $CH_3OH$), ХГ, т. пл. 249—250° (из абс. сп.), ДХГ, т. пл. 258—259°. 2 *г* **IXа** в 20 *мл* лед. $CH_3COOH$ диазотируют р-ром 1 *г* $NaNO_2$, подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH и отделяют бензотриазоинопиразол, выход 84%, т. пл. 163°, который восстанавливают $SnCl_2$ и конц. HCl в **X**, выход 85%, т. пл. 183° (из сп.).

*IX.* 2-метилхромон (**XI**) при 2-часовом кипячении в этиленгликоле или $CH_3COOH$ с 1 молем $N_2H_4OH$ превращается с 92%-ным выходом в 3-(*о*-оксифенил)-5-метилпиразол (XII), т. пл. 134—135° (из лигр.); пикрат, т. пл. 194° (из сп.), бензоилирующийся $C_6H_5COCl$ при 20° в 1-бензоил-5-(*о*-бензоилоксифенил)-3-метилпиразол, т. пл. 96° (из $CH_3OH$). При 3-часовом кипячении XI в спирт. р-ре с 1 молем $C_6H_5NHNH_2$ и конц. р-ром 1 моля $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ или с 1 молем $NH_2OH \cdot HCl$ и конц. р-ром 1 моля KOH получаются соответственно 1-фенил-3-(*о*-оксифенил)-5-метилпиразол (XIII), выход ~100%, т. пл. 192—193° (из сп.); пикрат, т. пл. 175—176° (из сп.); бензоильное производное, т. пл. 98° (из бзн.), и 3-(*о*-оксифенил)-5-метилизоксазол (XIV), т. пл. 220°. Строение **XII—XIV** подтверждено синтезами из *о*-оксибензоилацетона и $N_2H_4 \cdot H_2O$, $C_6H_5NHNH_2$ или $NH_2OH$ в горячем спирте. По-видимому, в этих р-циях, как и при аналогичных превращениях 3-ацилиндолов, имеет место образование промежуточных гидразона, фенилгидразона и оксима XI. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 21488.

Д. Витковский

32486. **Реакции раскрытия-замыкания цикла в ряду гетероциклических соединений. X. Действие гидразингидрата на 2,4,5-триметил-3-ацетилпиррол. Альберти** (Reazioni di apertura-chiusura nucleare nella serie eterociclica. Nota X — Azione dell'idrazina idrata sul 2,4,5-trimetil-3-acetilpirrolo (1). Alberti C.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 7, 606—609 (итал.; рез. англ.)

При действии гидразингидрата (I) на 2,4,5-триметил-3-ацетилпиррол (II) пиррольное кольцо размыкается и образуется с одновременным замыканием пиразольного цикла имин 3-[4-(3',5'-диметилпиразолил)]-бутанона-2, который при гидролизе дает 3-[4-(3',5'-диметилпиразолил)]-бутанон-2 (**IV**). 18 *г* I и 6 *г* II нагревают 3 часа при 160—165°, обрабатывают водой и разб. HCl до pH 5,5—6,0, получают ~6,3 *г* неочищ. III, т. пл. 127—128° (из бзл.). 2 *г* **III** в 10 *мл* спирта и 20 *мл* 10%-ной HCl кипятят 1 час, получают **IV**, т. пл. 87—88° (из бзн.); семикарбазон, т. пл. 234—235° (из $CH_3OH$); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 127—129° (разл.).

С. Завьялов

32487. **Синтез *бис*-бензимидазолов. Ван, Жулье** (Synthesis of *bis*-benzimidazoles. Wang Lillian Li-Yen, Joullié Madeleine M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5706—5708 (англ.)

При взаимодействии некоторых *о*-фенилендиаминов с различными двусосновными к-тами янтарной (I), $HOOC(CH_2)_nCOOH$, где $n = 4$, 6 и 8, $(CHOHCOOH)_2$, $S(CH_2CH_2COOH)_2$, а также с ангидридами I (II) и фталевой к-т синтезированы *бис*-бензимидазолы [III $X = (CH_2)_2$, IV $X = (CH_2)_4$, V $X = (CH_2)_6$, VI $X = (CH_2)_8$, VII $X = (CHOH)_2$, VIII $X = (CH_2)_2S(CH_2)_2$, IX $X = о\text{-}C_6H_4$]; перечислены в-во, R,R', метод синтеза (см. ниже), выход в % и т. пл. в °С: III, H, $CH_3$ (IIIа), А, 30, 265—268 (из водн. сп.); III, H, $NO_2$ (IIIб), Б, 31, 290—293 (из $(CH_2OH)_2$); III, H, Cl, А, 36, 270—273; III, H, $C_2H_5O$ (IIIв), Б, 42, 225—228; III, $NH_2$, Cl (IIIг), Б, 35, 256—258; IV, H, $CH_3$, Б, 45, 235—236; IV, H, $NO_2$, Б, 35, 267—269; IV, H, Cl, Б, 29, 276—278; IV, H, $NH_2$, Б, 38, 175—225 (разл.), дихлоргидрат, т. пл. 292—296°; IV, $NO_2$, Cl (IVа), А (130°, 5 час.), 25, 288—290 [разл.; из $(CH_2OH)_2$], IV, $NH_2$, Cl (IVб), Б, 25, 247—250 (разл.); V, H, $CH_3$, А, 28, 221—223; V, H, $NO_2$, Б, 30, 243—245; V, H, Cl, Б, 33, 204—207; V, $NO_2$, Cl, А, 10, 282 (разл.); VI, H, $CH_3$, А, 40, 226—228; VI, H, Cl, А, 40, 208—210; VII, H, H,

III—IX

Б, 44, 245 (разл.); VII, H, $CH_3$ (VIIа), Б, 42, 218—221; VII, H, $C_2H_5O$ (VIIб), Б, 35, 222—225; VII, H, Cl, Б, 39, 218 (разл.); VII, H, $NO_2$, Б, 30, 250—255 [разл.; из $(CH_2OH)_2$-воды]; VIII, H, H, Б, 33, 200; IX, H, Cl, А, 20, 365 [разл.; из $HCON(CH_3)_2$]. Метод А: смесь 0,05 моля 3,4-диаминотолуола и 0,025 моля I прибавляют при 100° к 30 *мл* полифосфорной к-ты, перемешивают (150°, 3 часа), охлаждают, разбавляют водой, выдерживают (~12 час.), фильтруют, осадок экстрагируют горячим разб. $NH_4OH$, в остатке **IIIа**. Метод Б: 0,05 моля 4-нитро-*о*-фенилендиамина, 0,025 моля I (или II) кипятят 10 час. с 50 *мл* 4 н. HCl, охлаждают, отделяют дихлоргидрат **IIIб**, который экстрагируют горячим разб. $NH_4OH$ и получают **IIIб**. Выходы по этим методам примерно равные. Для синтеза высших гомологов авторы рекомендуют метод А; иногда, напр., в случае **VIIа**, в этом методе применяют в качестве катализатора конц. $H_2SO_4$. Показано, что взаимодействие 2-аминобензимидазола (X) с $CS_2$ приводит не к *бис*-(2,2'-бензимидазолил)-тиомочевине (Cripра и др., Gazz chim. ital., 1935, 65, 38), а к этиловому эфиру N-бензимидазолилтиокарбоновой к-ты (XI). Р-р 9,1 *г* 3-амино-4-нитрофенетола в 50 *мл* 4 н. HCl гидрируют над 1 *г* 5%-ного $Pd/Al_2O_3$, фильтруют, прибавляют 2,5 *г* **II** и 2 *мл* конц. $H_2SO_4$, далее методом Б получают **IIIв**. Аналогично синтезируют **IIIг**, **IVа**, **IVб** и **VIIб**. Попытка превращения 3-нитро-5-хлор-*о*-фенилендиамина в **III** ($R = NO_2$, $R' = Cl'$) методами А и Б была безуспешна; методом А (150°, 5 час.) выделена (7-нитро-5-хлор-2-бензимидазолил)-пропионовая-3 к-та, выход 45%, т. пл. 240—242° (из водн. сп.). 13,3 *г* **X**, 40 *мл* $CS_2$ и 30 *мл* абс. спирта кипятят 50 час. и выделяют **XI**, выход 40%, т. пл. 202°.

Р. Глушков

32488. **Синтез производных пиридазина. VIII. Нуклеофильное замещение 3,6-дихлор-4-метилпиридазина. Такахаяси** (Synthesis of pyridazine derivatives. VIII. Nucleophilic substitution of 3,6-dichloro-4-methylpyridazine. Takahayashi Noboru), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 3, 229—234 (англ.)

В р-ции замещения 3,6-дихлор-4-метилпиридазина (I) соответственно с гидразингидратом (II), $NH_3$, NaOH, $CH_3ONa$ или KSH получают монозамещ. **I**. Положение $CH_3$-групп в этих соединениях доказано с помощью встречных синтезов. Приведены кривые

УФ-спектров. 10 *г* I и 10 *мл* 80%-ного р-ра II нагревают (~100°, 1 час) и отделяют 0,4 *г* 3-гидразино-5-метил-6-хлорпиридазина, т. пл. 193° (из сп.); при упаривании фильтрата получают 8,9 *г* 3-гидразино-4-метил-6-хлорпиридазина, т. пл. 149° (из сп.). Р-р I в 50 *мл* спирт. р-ра $NH_3$ нагревают (135—140°, 8 час. в автоклаве), отгоняют летучую часть, остаток экстрагируют этилацетатом, хроматографируют на $Al_2O_3$, получают 0,6 *г* 3-амино-4-метил-6-хлорпиридазина, т. пл. 111—113°, и 3,5 *г* 3-амино-5-метил-6-хлорпиридазина, т. пл. 188°. 5 *г* I и 100 *мл* 15%-ного р-ра NaOH кипятят 3 часа, подкисляют 50%-ной $CH_3COOH$, отделяют 3,46 *г* 4-метил-6-хлор-3-пиридазинола (III), т. пл. 148° (из сп.) и из маточного р-ра выделяют 0,72 *г* 5-метил-6-хлор-3-пиридазинола (IV), т. пл. 227° (из сп.). К р-ру 50 *мл* $CH_3OH$ и 5 *г* I прибавляют 50 *мл* 30%-ного р-ра NaOH, выделяют 2,8 *г* III и 1,44 *г* IV. 10 *г* III, 300 *мл* $CH_3OH$, 5 *мл* 28%-ного $NH_4OH$ гидрируют с 2 *г* Pd/C, выделяют 7,1 *г* 4-метил-3-пиридазинола (V), т. пл. 134° (из $CH_3OH$ и сп.). Аналогично из 2 *г* IV, 50 *мл* $CH_3OH$, 0,5 *г* Pd/C и 1 *мл* 28%-ного $NH_4OH$ получают 1,4 *г* 5-метил-3-пиридазинола (VI), т. пл. 152,5°. V кипятят 0,5 часа с 2,5 *экв* $POCl_3$, отгоняют избыток $POCl_3$ в вакууме, остаток выливают на лед, подщелачивают разб. NaOH, экстрагируют $CHCl_3$ 3-хлор-4-метилпиридазин, т. пл. 46,5—47,5° (из $CH_3OH$). Аналогично из VI получают 3-хлор-5-метилпиридазин, т. пл. 139°. Смесь 3 *г* III и р-р KSH, полученный из 5,6 *г* KOH, нагревают (140°, 6 час.) в запаянной трубке, выделяют 6-меркапто-4-метил-3-пиридазинол (VII), т. пл. 187° (разл.). VII и 3-метокси-4-метил-6-меркаптопиридазин растворяют в метанольном р-ре $CH_3ONa$ (из 1,1 *экв* Na), прибавляют 1 *экв* $CH_3J$, кипятят 1 час, выделяют 4-метил-6-метилтио-3-пиридазинол, т. пл. 104° (из сп. и бзл.), и 3-метокси-4-метил-6-метилтиопиридазин, т. пл. 58° (из сп. и бзл). Из 3-метилтио-4-метил-6-хлорпиридазина и $CH_3ONa$ получают 3-метилтио-4-метил-6-метоксипиридазин, т. пл. 100°. Смесь IV и избыток 80%-ной HCOOH нагревают (~100°, 1—2 часа). IV также нагревают с $(CH_3CO)_2O$, избыток $(CH_3CO)_2O$ разлагают водой. Оба р-ра подщелачивают 20%-ным р-ром NaOH, экстрагируют $C_6H_6$ или этилацетатом 7-метил-, т. пл. 158° (из $CH_3OH$) и 3,7- диметил-6- хлор-*симм*-триазол- [4,3-b] -пиридазин (VIII), т. пл. 180° (из $CH_3OH$), 8-метил (т. пл. 107°), 7-метил-(т. пл. 158°), 3,8-диметил-6-хлор-*симм*-триазол-[4,3-b]-пиридазин (т. пл. 135°), и VIII соответственно нагревают с избытком 80%-ного р-ра II 1 час, получают 8-метил-, т. пл. 258° (из $CH_3OH$), 7-метил-, т. пл. 242° (из $CH_3OH$), 3,8-диметил, т. пл. 256° (из $CH_3OH$), и 3,7-диметил-6-гидразино-*симм*-триазол-[4,3b]-пиридазин, т. пл. 243° (из $CH_3OH$) соответственно. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 63537.

Ю. Розанова

**32489. Изучение химии лекарственных веществ в гетероциклическом ряду. Сообщение 19. Пиридазины. X. Производные цианпиридазина с болеутоляющим действием.** Шмидт, Дрюэ (Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe. 19. Mitteilung. Pyridazine X. Cyan-pyridazin-Derivate mit analgetischer Wirkung. Schmidt P., Druey J.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 6, 1749—1756 (нем.; рез. англ.)

Синтезированный 1,3,4-триметил-5-цианпиридазон-6 (I), структурно родственный алкалоиду рацинину (1-метил-4-метокси-5-цианпиридон-6), обладает в 2—3 раза большим обезболивающим действием (ОД), чем пирамидон. Показано, что из полученных пиридазонов типа RNN=CR'CR''=CR'''CO (II) высокое ОД имеют лишь в-ва, где R''' = CN, R = $CH_3$, а R' и R'' — алкилы. Из синтезированных пиридазинов типа N=C($CH_3$)C($CH_3$)=C(CN)CR=N (III) только III (R = $OCH_3$) (IIIa), изомерный I показывает ОД, подобное активности I. Из 25 *г* II (R = H, R' = R'' = $CH_3$, R''' = CN) в 85 *мл* 2 н. NaOH и 21 *г* $(CH_3)_2SO_4$ (прибавление при 0° 10 мин. и выдержка 30 мин. при ~20°) выделяют II (R = R' = R'' = $CH_3$, R''' = CN) (IIa), выход 66%, т. пл. 115—116° (из толуола). Аналогично получены следующие II (перечисляются R, R', R'', R''', т. пл. в °C): $C_2H_5$, $CH_3$, $CH_3$, CN, 64—66; $CH_3$, $CH_3$, $C_6H_5$, CN, 187—188; $CH_3$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, CN, 211—212; $CH_3$, H, H, CN, 131—132; $CH_3$, R', R'' = $(CH_2)_4$, CN, 130—131; $CH_3$, R', R'' = $(CH_2)_3$, CN, 107—108; $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$, $CONH_2$, 286—287. IIa омыляют 80%-ной $H_2SO_4$ (140°, 10 час.) и выделяют при pH 3 II (R = R' = R'' = $CH_3$, R''' = COOH) (IIб), т. пл. 109—110°. Аналогично получены II (перечисление прежнее): $CH_3$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, COOH, 222; $C_6H_5$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, COOH, 285—286. IIб при нагревании (220°, 10 мин.) дает II (R = R' = R'' = $CH_3$, R''' = H), т. пл. 92—93°. Метиловый эфир IIб (IIв) ($CH_3OH$, $H_2SO_4$, 100°, 1 час), т. пл. 59—60°. 2,1 *г* $CH_3ONa$, 3,9 *г* IIв и 2,7 *г* $CH_3COOC_2H_5$ после экзотермич. р-ции (охлаждение) выдерживают (20°, 3 часа и 70°, 0,5 часа) и выделяют при pH 2 II (R = R' = R'' = $CH_3$, R''' = $COCH_2$-COOH), т. пл. 148—150° (из толуола), который при 200° переходит в II (R= R' = R'' = $CH_3$, R''' = $COCH_3$), т. пл. 98—99° (из лигр.). Из эфирного р-ра $CH_3MgJ$ и IIa (прибавление по каплям при 0° и нагревание 3 часа) выделяют II [R = R' = R'' = $CH_3$, R''' = C(=NH)$CH_3$], т. пл. 83—84° (из петр. эф.). 20 *г* IIa, 100 *мл* спирта, насыщ. $NH_3$, и 100 *мл* спирта, насыщ. $H_2S$, нагревают (запаянная трубка, 110°, 3 часа) и отделяют II (R = R' = R'' = $CH_3$, R''' = $CSNH_2$), т. пл. 213—214° (из сп.), который с хлорацетоном в спирте (кипячение 6 час.) дает II (R = R' = R'' = $CH_3$, R''' = 4-метилтиазолил-2), т. пл. 152—153° (из петр. эф.). К р-ру 3,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 8,2 *г* IIa в 250 *мл* абс. спирта прибавляют при ~0° р-р $C_2H_5ONa$ (из 1,15 *г* Na и 100 *мл* спирта) размешивают 10 час., фильтрат упаривают и получают II [R = R' = R'' = $CH_3$, R''' = C(=NOH)$NH_2$], т. пл. 187—189° (разл.; из бзл.). Кроме того получены (метод не указан) II (перечисляются R, R', R'', R''', т. пл. в °C): H, $CH_3$, $CH_3$, CN, 212—213; $CH_2NC_5H_{10}$, $CH_3$, $CH_3$, CN, 111—113; $CH_2NC_4H_8O$, $CH_3$, $CH_3$, CN, 159—161; H, R', R'' = $(CH_2)_4$, CN, 238—239; H, R', R'' = $(CH_2)_3$, CN, 207—209; $C_2H_4N(C_2H_5)_2$, $C_6H_5$, $C_6H_5$, CN, 95—96. Из 3,4-диметил-5-цианпиридазона-6 и $POCl_3$ (100°, 1 час) выделяют при pH 7 III (R = Cl), т. пл. 79—80° (из лигр.). Смесь $CH_3ONa$ (из 2,6 *г* Na и 150 *мл* $CH_3OH$) и 16 *г* III (R = Cl) размешивают 3 часа, упаривают в вакууме досуха, прибавляют 100 *мл* воды и $CHCl_3$ извлекают III (R = $OCH_3$), т. пл. 93—94° (из лигр.). Аналогично получены следующие III (перечисляются R, т. пл. в °C): $OC_2H_5$, 76—78: $OCH(CH_3)_2$, —, т. кип. 138—140°/0,1 *мм*; $SCH_3$, 66—67; $NH_2$, 162—164; $NC_5H_{10}$, 77—78; $NHC_2H_4N(C_2H_5)_2$, 52—54. Сообщение 18 см. РЖХим, 1958, 25213.

Б. Дубинин

**32490. Прямое N-метилирование 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты.** Кельгор (Direkte N-metylering af 5,5-diaetylbarbitursyre. Kjeldgaard Kai), Farmac. Tid., 1956, **66**, № 19, 234—235 (датск.)

Описанное получение 5,5-диэтил-N-метилбарбитуровой к-ты (I) прямым метилированием 5,5-диэтилбарбитуровой к-ты (II). К смеси 92 *г* II, 23 *г* MgO в 300 *мл* воды (~100°) постепенно добавлено 75 *г* диметилсульфата; получен I, выход 33%, т. пл. 154,5° (из сп.).

Л. Песин

**32491. Реакции формамида. VIII. Новый синтез пиримидина.** Бредерек, Гомпер, Морлок

(Formamid-Reaktionen, VIII. Eine neue Pyrimidin-synthese. Bredereck Hellmut, Gompper Rudolf, Morlock Gerhard), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 942—952 (нем.)

Из β-дикарбонильных соединений или их Na-солей, β-кетоацеталей, β-алкокси-α,β-ненасыщ. карбонильных соединений и их ацеталей, β-амино-, β-диалкиламино-, β-ацетокси- и β-хлор-α,β-ненасыщ. кетонов получают при нагревании (150—200°) с $HCONH_2$ с хорошим выходом пиримидины, незамещ. в положении 2. Этим методом легко доступен также незамещ. пиримидин (I). β-кетонитрилы и β-кетоэфиры дают 4-амино-I и 4-окси-I соответственно. Принимается, что β-иминокетон $RC(=NH)CH_2COR'$ (II) является промежуточным в-вом для получения 4,6-дизамещ. I из $RCOCH_2COR'$, $RC(OCOR'')=CHCOR'$, $RC(OR'')=CHCOR'$, $RC(OR'')=CHC(OR'')_2R'$, $RC(ONa)=CHCOR'$ и $RC(NR_2'')=CHCOR'$. II либо прямо с $HCONH_2$, или через промежуточное образование с $NH_3$ аминокетимина $RC(NH_2)=CHC(=NH)R'$, замыкаются в $RC=NCH=NCR'=CH$ (III). Получение III проводят прибавлением по каплям компонента к нагретой смеси $HCONH_2$, $HCOONH_4$ или $NH_4Cl$, добавлением щелочи и экстракции продукта р-рителем (перечисляются компонент, кол-во граммов $HCONH_2$, в скобках дополнительные в-ва, время прибавления компонента в часах, т-ра р-ции в °С, R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): 20 *г* 1-метокси-1,3,3-триэтоксипропан, 100 *г* (20 *г* $HCOONH_4$ + 2 *мл* воды), 6, 180—190 (и последующее нагревание 2 часа), H, H, 65, 124—126/760; 10 *г* диэтилацеталя β-этоксиакролеина, 100 *г* (5 *г* $NH_4Cl$ + 3 *мл* воды), 2, 180, H, H, 20, —; 20 *г* диметилацеталя β-кетомасляного альдегида (в 50 *г* $HCONH_2$), 80, (10 *г* $NH_4Cl$ + 3 *мл* воды), 5, 180—190 (последующее нагревание 2 часа), $CH_3$, H, 70, —; 12 *г* метил-(β-диметиламиновинил)-кетона (в 30 *г* $HCONH_2$), 100 (15 *г* $HCOONH_4$ + 2 *мл* воды), 5, —, $CH_3$, H, 40, —; 6 *г* ацетилацетальдегиденолэтилового эфира (в 10 *г* $HCONH_2$), 80 (10 *г* $HCOONH_4$, 2 *мл* воды), 2, 180, $CH_3$, H, 40, —, 36 *г* метил-(β-хлорвинил)-кетона, 110, 6, 180, $CH_3$, H, 40, —; 36 *г* этил-(β-хлорвинил)-кетона, 100 (2 *мл* воды), 6, 180 (последующее нагревание 1 час), $C_2H_5$, H, 55, 89—90/75, $n^{20}D$ 1,4928; пикрат, т. пл. 85—87 (из $CH_3OH$); 20 *г* пропил-(β-хлорвинил)-кетона, 120, 6, 180, *н*-$C_3H_7$, H, 60, 94—95, $n^{20}D$ 1,4883; пикрат, т. пл. 88—89°; 36 *г* изобутил-(β-хлорвинил)-кетона, 120, 7, 180, *изо*-$C_4H_9$, 60, 116—117/86, $n^{20}D$ 1,4820, 20 *г* ацетилацетона (в 30 *г* $HCONH_2$), 80, (2 *мл* воды), 6, 180—190 (дополнительное нагревание 2 часа), $CH_3$, $CH_3$, 35, 158—162/760 (при кипячении 4 часа 15 *г* имида ацетилацетона в 120 *г* $HCONH_2$, выход 25%); 10 *г* монометилимида ацетилацетона (в 20 *мл* $HCONH_2$), 80 (20 *г* $HCOONH_4$ + 3 *мл* воды), 4, 180, $CH_3$, $CH_3$, 25, —; 15 *г* метил-(β-хлор-β-бутилвинил)-кетона в равном объеме петр. эфира (получен добавлением $CH_3COCl$ к бутилацетилену, выход 48%, т. кип. 92—96°/14 *мм*), 100 (20 *г* $HCOONH_4$), 5, 180—190, $CH_3$, *н*-$C_4H_9$, 60, 99—100/17, $n^{21}D$ 1,4848; 15 *г* Na-производного бензоилацетальдегида, 100 (15 *г* $HCOONH_4$ + 3 *мл* воды) 3, 180—190° (дополнительное нагревание 2 часа), $C_6H_5$, H, 38, —; 10 *г* бензоилвинилацетата, 100 (10 *г* $HCOONH_4$ + 2 *мл* воды), 5, 180, $C_6H_5$, H, 45, —; 10 *г* фенил-(β-диметиламиновинил)-кетона, 100 (10 *г* $HCOONH_4$ + 2 *мл* воды), 3, 180 (и еще 2 часа), $C_6H_5$, H, 65, — (аналогично из 12 *г* фенил-(β-диэтиламиновинил)-кетона, выход 60%); 5 *г* фенил-(β-хлорвинил)-кетона, 80 (нагревание 160—170°, 8 час.), —, —, $C_6H_5$, H, 38, —; 24 *г* бензоилацетона (IV), 80 (кипячение 3 часа), —, —, $CH_3$, $C_6H_5$, 29, 148—158/12 (или из 8 *г* IV и 9 *г* $HCONH_2$ в 35 *мл* бутилгликоля + 20 *мг* $Na_2SO_4$, в трубке 220—240°, 8 час., выход 60%); 18 *г* Na-производного IV в 80 *мл* $HCONH_2$, 80 (20 *г* $NH_4Cl$), 3, 190 (и еще 2 часа), $CH_3$, $C_6H_5$, 35, — (из имида IV при кипячении, выход 36%; из ацетимида IV выход 25%); 23 *г* метил-(β-метокси-β-фенилвинил)-кетона, 100 (25 *г* $HCOONH_4$ + 3 *мл* воды), 2, 190 (и еще 2 часа), $CH_3$, $C_6H_5$, 20%, — (также из фенил-(β-этокси-β-метилвинил)-кетона, выход 40%); 26 *г* метил-(β-хлор-β-фенилвинил)-кетона (получен добавлением $CH_3COCl$ к фенилацетилену, выход 50%, т. кип. 145—150°/12 *мм*), 100, 6, 180 (и еще 1 час), $CH_3$, $C_6H_5$, 60, —; 23 *г* этил-(β-хлор-β-фенилвинил)-кетона (получен из $CH_3CH_2COCl$ и $C_6H_5C{\equiv}CH$, выход 37%, т. кип. 155—160°/12 *мм*, $n^{22}D$ 1,5765), 100, 5, 180 (и еще 1 час), $C_2H_5$, $C_6H_5$, 42, 162—165/12 (из пропионилацетофенона при кипячении в $HCONH_2$, выход 22%); пикрат, т. пл. 185—187° (из $CH_3OH$); 27 *г* пропил-(β-хлор-β-фенилвинил)-кетона (из $C_3H_7COCl$ и $C_6H_5C{\equiv}CH$, выход 70%, т. кип. 165—170°//12 *мм*, $n^{22}D$ 1,5670), 100 6, 170—180 (и еще 1 час), $C_3H_7$, $C_6H_5$, 175—177/20, $n^{20}D$ 1,5842; пикрат, т. пл. 164—166° (из $CH_3OH$); 20 *г* дибензоилметаненолметиловый эфир + немного $CH_3OH$, 100 (25 *г* $HCOONH_4$ + 3 *мл* воды), 4, 190, $C_6H_5$, 30, 180—190/0,01, т. пл. 102—103° (из петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 196°; пикрат, т. пл. 168—169° (из 16 *г* дибензоилметана (V) и 120 *г* $HCONH_2$ при кипячении 6 час., выход 32%). 18 *г* *n*-нитро-V, 100 (кипячение 5 час.), —, —, $C_6H_5$, *n*-$O_2NC_6H_4$, 20, 200/0,01, т. пл. 157—159° (из сп.); 48 *г* 2-ацетилциклогексанона, 120 (3 *мл* воды), 6, 180—190 (и еще 2 часа), $CH_3$, 5,6-тетраметилен, 25, 125—135/12—15, т. пл. 62—66° (из сп. и петр. эф.); пикрат, т. пл. 152—153° (из $CH_3OH$); 26 *г* 2-формилциклогексанона в 50 *г* $HCONH_2$, 100, 3, 180 (и еще 2 часа), 4,5-тетраметилен, 30, 108—112/15; пикрат, т. пл. 106—108° (из $CH_3OH$); 5 *г* β-амино-β-фенилпропионитрила, 100 (кипячение 1 час.), —, —, $NH_2$, $C_6H_5$, 55, —, т. пл. 226—228° (из ксилола); при кипячении с $NaNO_2$ в HCl (к-те) дает 4-окси-6-фенил-I, т. пл. 272—274°; при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ дает 4-ацетамидо-6-фенил-I, т. пл. 196—198° (из ксилола). 10 *г* бензоилуксусного эфира в 140 *г* $HCONH_2$ нагревают (210—220°, 8 час.) при пропускании $NH_3$ и водой осаждают немного 4-окси-6-фенил-I. 16 *г* IV в 60 *г* $HCONH_2$ (150—160°, 5 час.) дают имид IV, выход 52%, т. пл. 143° (из воды). Из 16 *г* V аналогично получают β-аминобензальацетофенон, выход 50%, т. кип. 170—180/0,05 *мм*, т. пл. 84—96° (из разб. сп.). Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 1298.

Б. Дубинин

**32492. 5-оксипиримидины. I. Синтез 2-замещенных 4,5,6-триоксипиримидинов.** Чжан Пан, У Шао-лань (Chang Pang, Wu Shao-Ian), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, 22, № 6, 542—556 (кит.; рез. англ.)

Синтезированы 2-замещ. 5-О-бензил-4,5,6-триоксипиримидины (Iа—д) конденсацией бензилоксималонового эфира (II) с производными амидина. Алкоголизом бензилоксиацетонитрила получен этиловый эфир бензилоксиуксусной к-ты, который конденсацией с $(COOC_2H_5)_2$ по Клайзену с последующим пиролизом превращен в II. Скелетным Ni Iг десульфируется в Iе. На воздухе Iа окисляется в 5-бензилокси-5-оксибарбитуровую к-ту. Гидрогенолизом ряда I получены соответствующие 4,5,6-триоксипиримидины (IIIа—г). Отмечается ароматич. характер 5-оксигруппы в III.

HO, R′O, N, R, N, OH

I $R' = C_6H_5CH_2$, а $R = OH$, б $R = NH_2$, в $R = CH_3$, г $R = SH$, д $R = SC_2H_5$, е $R = H$: III $R' = H$, а $R = OH$, б $R = H$, в $R = NH_2$, г $R = CH_3$

Р. Журин

**32493. 5-оксипиримидины. II. Синтез 2-замещенных 5,6(4)-диоксипиримидинов.** Чжан Пан, Цзян Гуй-цзи (5-hydroxypyrimidines. II. Synthesis of 2-substituted 5,6,(4)-dihydroxypyrimidines. Chang Pang, Chiang Kwei-che), Чжунго кэсюэ, Scientia sinica, 1957, 6, № 2, 293—301 (англ.)

С целью изучения физиологич. действия синтезированы различные 2-замещ. 5,6(4)-диоксипиримидины (I). При конденсации этилового эфира α-бензилокси-β-оксиакриловой к-ты (II) с различными производными амидина получают соответствующие 2-замещ. 6(4)-окси-5-бензилоксипиримидины (III). Обессеривание 2-тиол-III (IIIа) или 2-этилтио-III скелетным Ni дает 2-незамещ. III. При гидрогенолизе III получают I. Ароматич. характер 5-оксигруппы в I отражается в цветных р-циях с $FeCl_3$, $Ba(OH)_2$, фосфоромолибденовой к-той и особенно (аналогично аскорбиновой к-те) в обесцвечивании р-ра 2,6-дихлорфенолиндофенола. Следовательно I обладают восстановительным действием. К р-ру $CH_3ONa$ (из 2,8 *г* Na и 10 *мл* $CH_3OH$) в 100 *мл* абс. эфира прибавляют (~20°, 2 часа) 20 *г* этилового эфира бензилоксиуксусной к-ты и 14 *г* $HCOOC_2H_5$, перемешивают более 4 час., через 2 дня прибавляют 40 *мл* воды и затем 12 *мл* разб. $CH_3COOH$ и из эфирного слоя выделяют II, выход 79%, т. кип. 128—130°/1 *мм* и 149°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5200. К р-ру $C_2H_5ONa$ (из 0,92 *г* Na и 30 *мл* спирта) прибавляют 1,2 *г* мочевины и затем (~20°, 1 час) 4,5 *г* II, нагревают (~100°, > 4 час.), выделяют 2-окси-III (IIIб), выход 70%, т. пл. 283° (разл.; из 20%-ной $CH_3COOH$). Аналогично из II и амидинов получают следующие III (перечисляются исходные амидины, заместитель III, выход в %, т. пл. в °С, из р-рителя): гуанидиннитрат, $NH_2$ (IIIв), 78, 243 (разл.), 20%-ная $CH_3COOH$; хлоргидрат ацетамидина, $CH_3$ (IIIг), 93, 186, вода; тиомочевина (или бромгидрат S-этилизотиомочевины), SH, 92, 225—226 (разл.); спирт. К р-ру 0,5 *г* IIIа в 15 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют 2 *мл* $C_2H_5Br$, нагревают (~100°, 3 часа), подкисляют разб. HCl, получают 2-этилтио-III, выход 53,6%, т. пл. 189—190° (из сп.). 0,7 *г* IIIа растворяют в 7 *мл* конц. $NH_4OH$ с 20 *мл* воды, прибавляют 1,5 *г* скелетного Ni при кипении, кипятят 2 часа, получают III, выход 83%, т. пл. 98—99°. 0,5 *г* IIIб в 30 *мл* 5%-ного NaOH гидрируют 50 *мл* $H_2$ в присутствии PdO (~20°, 30 мин.), получают 2-окси-I, выход колич., т. пл. 310° (разл.; из воды). Аналогично получают следующие I (перечисляются исходный III, заместитель у I, выход в %, т. пл. в °С): IIIв, $NH_2$, 100, не плавится до 340°; IIIг, $CH_3$, 100, 312—313 (разл.); незамещ. III, H, 100, 268—269 (разл.).

Ю. Розанова

**32494. Серусодержащие производные пиримидина. II. Синтез производных изотиомочевины.** Хориути, Сава (Horiuchi Mahiko, Sawa K. Joshiro), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1957, 77, № 5, 493—496 (японск.; рез. англ.)

Конденсацией производных тиомочевины, HSC(=NH)NHR, с хлоргидратом 2-метил-4-амино-5-хлорметилпиримидина получены в-ва общей ф-лы CH=NC($CH_3$)=NC($NH_2$)=CC$H_2$SC(=NH)NHR (Iа R = $C_6H_5$, б R = $C_6H_5CH_2$, в R = $CH_3$, г R = $NH_2$); приводятся I. т. пл. в °С: а, 188; Iа · 2HCl · $CH_3OH$ · 0,5$H_2O$, т. пл. 154°, дипикрат, т. пл. 164°; б, 157; Iб · 2HCl · $CH_3OH$, 216, дипикрат · 2$H_2O$, т. пл. 110°; Iв · 0,5$H_2CO_3$, 128; Iв · 2HCl · $CH_3OH$, 212; Iг · 3$H_2O$, 134—135; Iг · 2HCl, 207, дипикрат, т. пл. 169°. При нагревании водн. р-ров Iа—г, нейтрализованных $NaHCO_3$ образуется *бис*-(2-метил-4-амино-5-пиримидилметил)-сульфид, т. пл. 289°; хлоргидрат, т. пл. 292°; пикрат, т. пл. 266°. Окисление 30%-ной $H_2O_2$ щел. р-ров Iа—г приводит к *бис*-(2-метил-4-амино-5-пиримидилметил)-дисульфиду, т. пл. 251°; хлоргидрат, т. пл. > 300°: пикрат, т. пл. 224—225°. При нагревании Iа, в в HCl (к-та) образуется 7-метил-4H-пиримидо-[4,5-d]-*м*-тиазинон-2(1H), т. пл. 248°; хлоргидрат, т. пл. 270°; пикрат, т. пл. 220°. В тех же условиях из Iб, г получены соответственно 2-метил-4-амино-5-пиримидилметилбензилтиокарбамат, пикрат, т. пл. 195°, и 2-метил-4-амино-5-пиримидилметиламинотиокарбамат (II), т. пл. 185° (*c* 0,5; вода), II · 2HCl · $CH_3OH$, т. пл. 205—206°. Все т-ры плавления с разложением. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 77138.

П. Сонов

**32495. Химиотерапия филяриидоза. Аналоги диэтилкарбамазина (1-диэтилкарбамил-4-метилпиперазина), полученные из 2,4′- и 4,4′-дипиперидила, гомопиперазина и 4-аминопиперидина.** Брукс, Терри, Уокер (The chemotherapy of filariasis. Analogues of diethylcarbamazine (1-diethylcarbamoyl-4-methylpiperazine) derived from 2 : 4′- and 4 : 4′-dipiperidyl, homopiperazine, and 4-aminopiperidine. Brookes P., Terry R. J., Walker James), J. Chem. Soc., 1957, July, 3165—3172 (англ.)

В связи с химиотерапией филяриидоза из незамещ. 2,4′- (I) и 4,4′ (II)-дипиперидилов, гомопиперазина и 4-аминопиперидина синтезированы некоторые их N- и N′-производные, в том числе из замещенного I $CH_2(CH_2)_3NRCHCH(CH_2)_2NR'CH_2CH_2$, где а R = H, R′ = $COOCH_2C_6H_5$; б R = $CH_3$, R′ = H; в R = H, R′ = $CH_3$; г R = $COC_6H_5$, R′ = H; д R = $CH_3$, R′ = $COOC_2H_5$; е R = $CH_3$, R′ = C(S)NHC$H_2$CH=C$H_2$; ж R = $CH_3$, R′ = C(=NH)$NH_2$; з R = $CH_3$, R′ = $CONHC_6H_5$; и R = $CH_3$, R′ = $CON(C_2H_5)_2$; к R = $CONHC_6H_5$, R′ = $CH_3$; л R = $CH_3$, R′ = $COOCH_2C_6H_5$; м R = $CH_3$, R′ = COCl) и аналоги диэтилкарбамазина (III) и изучена их противогельминтная активность (ПГА). При действии $C_6H_5CH_2O$-COCl (IV) на I получен Iа, метилирование которого $CH_2O$ и HCOOH и последующее удаление $C_6H_5CH_2COO$-группы обработкой HBr привело к Iб. Серией р-ций из Iа синтезирован Iв. Из Iб при действии $ClCOOC_2H_5$ (V), $CH_2$=CHC$H_2$NCS (VI), HN=C($SCH_3$)$NH_2$ (VII) и $C_6H_5NCO$ соответственно синтезированы Iд—Iз. Последовательная обработка Iб избытком $COCl_2$ и $(H_5C_2)_2NH$ привела к Iи, тогда с 1 молем $COCl_2$ был выделен карбонил-1′,1′-*бис*-(1-метил-2,4′-дипиперидил) (VIII). Аналогично Iз из Iв синтезирован Iк; синтез из Iв других изомеров Iб авторам не удался, очевидно, из-за возникающих пространственных затруднений. Аналогично I приготовлены следующие замещ. II $CH_2CH_2NR(CH_2)_2CHCH(CH_2)_2NR'CH_2CH_2$, где а R = $COOCH_2C_6H_5$, R′ = H; б R = $COOCH_2C_6H_5$, R′ = $CH_3$; в R = $CH_3$; R′ = H; г R = $CH_3$, R′ = $CON(C_2H_5)_2$, и $H_2C$-$N(CH_2)_3NRCH_2CH_2$ (IX), где а R = H, б R = $CON(C_2H_5)_2$, в R = $SO_2N(C_2H_5)_2$. При обработке IXа $ClCON(C_2H_5)_2$ (X) и $ClSO_2N(C_2H_5)_2$ (XI) соответственно получены IXб и IXв. Аналоги III, соответствующие ф-ле $CH_2CH_2$-$NR(CH_2)_2CHNRR''$ (XII), где а R = R′ = $CH_3$, R″ = H; б R = R′ = $CH_3$, R″ = $CON(C_2H_5)_2$; в R = $CH_3$, R′ = R″ = H; г R = $CH_3$, R′ = $COOC_2H_5$, R″ = H; д R = $CH_2C_6H_5$, R′ = R″ = H; е R = $CH_2C_6H_5$, R′ = R″ = $CH_3$; ж R = H, R′ = R″ = $CH_3$; з R = $COOC_2H_5$, R′ = R″ = $CH_3$; и R = R′ = $CH_3$, R″ = $COOC_2H_5$; к R = $COON(C_2H_5)_2$, R′ = R″ = $CH_3$, синтезированы различными путями. Все XII обладают меньшей ПГА, чем III. 8,4 *г* I в 50 *мл* $CH_3OH$ при pH 5,2 обрабатывают (45—60 мин.) порциями (0,5 × 20) 85%-ного р-ра 8,5 *г* IV в толуоле, поддерживая pH добавлением 6 н. NaOH, приливают 100 *мл* воды и выделяют после прибавления конц. HCl 1,1′-дибензилоксикарбонил-I, из маточного р-ра при pH 12 выделяют 12,2 *г* Iа; пикрат, т. пл. 231—232° (из $HCON(CH_3)_2$-эф.). 6 *г* Iа и 2,3 *г*

100%-ной HCOOH кипятят 4 часа с 3 *мл* 35%-ного $CH_2O$, прибавляют эквимолярное кол-во HBr и выделяют пикрат Iл, т. пл. 217° (из сп.). Р-р 8 *г* бромгидрата Iл в 20 *мл* 33%-ного р-ра HBr в лед. $CH_3COOH$ выдерживают 1 час и эфиром высаживают 5,6 *г* дибромгидрата Iб, т. пл. 300° (разл.; из $CH_3OH$-этилацетата); дихлоргидрат (XIII), т. пл. 318—320° [разл.; из $CH_3OH$-этилацетата (ЭА)]. 2,55 *г* **XIII** обрабатывают избытком 50%-ного NaOH, экстрагируют $C_6H_6$, сухой экстракт кипятят 6 час. с 1,1 *г* $Na_2CO_3$ и 1,1 *г* V, получают 2,1 *г* Iд, т. кип. 128—131°/0,01 *мм*; пикрат, т. пл. 188—190° [разл.; из $HCON(CH_3)_2$-эф.]. **Iб** (получен из 2,55 *г* XIII) кипятят 90 мин. в 20 *мл* спирта с 1 *г* **VI**, получают 2,47 *г* Iе, т. пл. 128° (из бзл.-петр. эф.). Из Iб и VII в 65%-ном спирте (кипячение 3 часа, подкисление 2 н. $H_2SO_4$) получают тетрагидрат сульфата Iж, т. пл. > 350° (из $CH_3OH$-ЭА). 1,82 *г* **Iб** в 10 *мл* абс. $C_6H_6$ и 1,2 *г* $C_6H_5NCO$ (кипячение 1 час.) дают Iз, т. пл. 166—167° (из хлф.-петр. эф.). К р-ру 9,9 *г* $COCl_2$ в 48 *мл* толуола, охлажденному смесью $CO_2$ и ацетона, прибавляют 14,6 *г* $HN(C_2H_5)_2$, фильтрат выдерживают (~ 20°, 12 час.), перегоняют X, выход 55%, т. кип. 45—47°/0,5 *мм* или 186—189°/760 *мм*. К 10 *г* $COCl_2$ в 70 *мл* абс. толуола постепенно при т-ре ~ 0° приливают р-р 3,65 *г* Iб в 40 *мл* абс. толуола, отделяют хлоргидрат Iм, выход 71%, т. пл. 211—213° (разл.; из диоксана). Если берут небольшой избыток $COCl_2$ и обрабатывают $(C_2H_5)_2NH$, то выделяют VIII, т. пл. 208—209° (из бзл.-петр. эф.). 84,7 *г* **XIII** и 100 *мг* $N(C_2H_5)_3$ в 4 *мл* абс. $CHCl_3$ обрабатывают 42 *мг* X в $CHCl_3$, через 12 час. упаривают, добавляют эфир, к фильтрату прибавляют 72 *мг* лимонной к-ты в 5 *мл* эфира и на центрифуге отделяют сесквицитрат I и т. пл. < 55°, который получают также из $HN(C_2H_5)_2$ в абс. толуоле и хлоргидрата Iм в толуоле. К 3 *г* **Iа** и 1 *г* $Na_2CO_3$ в абс. $C_6H_6$ по каплям прибавляют $C_6H_5$-COCl, кипятят 1 час и получают 4 *г* 1-бензоил-Iа, гидрирование которого (120°, 35 *ат*, 12 час.) в абс. спирте над 5%-ным Pd/C приводит к Iг, при метилировании 9 *г* Iг ($CH_2O$, HCOOH) получают 7,5 *г* 1'-метил-Iг; пикрат, т. пл. 172—173° [из $HCON(CH_3)_2$-эф.]. Из 7,5 *г* 1'-метил-Iг в 20%-ной HCl (кипячение 6 час.) выделяют 4,7 *г* Iв; цитрат, т. пл. < 85°. Из **Iв** и $C_6H_5NCO$ в абс. $C_6H_6$ (кипячение 1 час) выделяют в виде цитрата Iк, т. пл. 65—85° (из сп.-эф.). К р-ру 8,4 *г* **II** в 100 *мл* $CH_3OH$ приливают конц. HCl до pH 3 и аналогично Iа, выделяют 8,3 *г* **IIа**; пикрат, т. пл. 156—158° (из сп.). Аналогично **Iи** из **IIа** получают **IIб**; хлоргидрат, т. пл. 198—200° (из $CH_3OH$-ЭА). При обработке IIб 33%-ным р-ром HBr в лед. $CH_3COOH$ получают IIв, выход 78%; дихлоргидрат, т. пл. 306—308° (из $CH_3OH$-ЭА). **IIв** действием $COCl_2$ переводят в хлоргидрат 1-метил-4,4'-дипиперидил-1'-карбонилхлорида, выход 50%, т. пл. 288—290° (из диоксана), 2,8 *г* которого с $HN(C_2H_5)_2$ дают 2,2 *г* **IIг**; сесквицитрат, т. пл. ~ 100° (из $CH_3OH$-ЭА). Из 0,23 *г* **IXа** и 0,2 *г* $N(C_2H_5)_3$ в абс. $CHCl_3$ и 0,27 *г* X (~ 20°, 18 час.) выделяют 0,35 *г* **IXб**; цитрат, т. пл. 110—112° (из *н*-$C_3H_7OH$-эф.); пикрат, т. пл. 137—138°. Аналогично из дихлоргидрата моногидрата 1-метилпиперазина и **XI** получают 1-диэтиламиносульфонил-4-метилпиперазин; цитрат, т. пл. 151°, и из **IXа** получают IXв, выход 90%; цитрат, т. пл. 161—163° (из *н*-$C_3H_7OH$). Р-р 8,2 *г* хлоргидрата оксима 1-метилпиперидона-4 в 100 *мл* абс. спирта обрабатывают р-ром $C_2H_5ONa$ (из 1,15 *г* Na и 50 *мл* спирта), фильтруют, нагревают, обрабатывают 11,5 *г* Na и выделяют 2,9 *г* XIIв; дихлоргидрат, т. пл. 242—244° (из $CH_3OH$-этилацетата). Из последнего и $N(C_2H_5)_3$ в $CHCl_3$ действием V при т-ре ~ 0° получают XIIг, т. пл. 65—67° (из петр. эф.). 1,13 *г* 1-метилпиперидона-4, 0,96 *мл* 33%-ного $CH_3NH_2$ в 10 *мл* спирта гидрируют (~ 20°, 3 часа) над 0,2 *г* Pt (из $PtO_2$), получают 1 *г* **XIIа**, дихлоргидрат (ДХГ), т. пл. 252—254° (из $CH_3OH$-ЭА). Из последнего и **V** синтезируют **XII** и, выход 82%; цитрат, т. пл. 153—155° (из *н*-$C_3H_7OH$); из ДХГ **XIIа** и **X** получают **XIIб**, выход 80%; цитрат, т. пл. 164—165° (из *н*-$C_3H_7OH$). Из 22,6 *г* хлоргидрата 1-бензилпиперидона-4 (**XIV**) и 7 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 70 *мл* абс. пиридина (~ 100°, 3 часа) отделяют 11,5 *г* оксима **XIV**, т. пл. 223—225° (из сп.); оксим, т. пл. 126—128° (из хлф.-петр. эф.). 9,6 *г* оксима **XIV** превращают в 6,8 *г* **XIIд**; дихлоргидрат, т. пл. 275° (из $CH_3OH$-этилацетата). 6,8 *г* **XIIд** обрабатывают $CH_2O$ и HCOOH, прибавляют конц. HCl, упаривают, выделяют 7,3 *г* дихлоргидрата **XIIе**, т. пл. 305—308° (из $CH_3OH$-ЭА), 5,8 *г* которого в 200 *мл* $CH_3OH$ гидрируют (100°, 25 *ат*, 20 час.) над 1,5 *г* 5%-ного Pd/C, получают 3,5 *г* ДХГ **XIIж**, т. пл. 297—298° (из $CH_3OH$-ЭА). Из 1 *г* последнего и 1,5 *г* $N(C_2H_5)_3$ в абс. $CHCl_3$ и 0,55 *г* V выделяют 1 *г* **XIIз**; пикрат, т. пл. 128—130° (из $HCON(CH_3)_2$-эф.). Аналогично из 1 *г* **XIIж** и 0,68 *г* X получают 1,1 *г* **XIIк**, т. кип. 110—112°/0,5 *мм*.

Р. Глушков

**32496. О некоторых замещенных пуринах, обладающих антибластическим действием. Ди-Пако, Соннино-Тауро** (Su alcune purine sostituite a presunta azione antiblastica. Di Paco Gianfranco, Sonnino Tauro Celesio), Ann. chimica, 1957, **47**, № 6, 698—704 (итал.)

Синтезированы обладающие антибластич. действием 6-(ди-β-хлорэтил)-(I) и 2,8-дихлор-6-(ди-β-хлорэтил)-(II)-аминопурины, а также 1,3-диметил-2,6-дикето-7-(ди-β-хлорэтил)-аминоэтилпурин (III). Для получения I и II кипячением 6-хлор- или 2,6,8-трихлорпуринов с водн. р-ром диэтаноламина (IV) синтезированы 6-(ди-β-оксиэтил-[т. пл. 205° (из воды)] и 2,8-дихлор-6-(ди-β-оксиэтил)-(т. пл. 205—206°)-аминопурины, превращенные нагреванием с $SOCl_2$ в I, т. пл. 245° (разл.; из сп.), и II, т. пл. 240° (из сп.). III синтезирован конденсацией теофиллина с $CH_2ClCH_2OH$ в кипящем разб. р-ре NaOH в 1,3-диметил-2,6-дикето-7-(β-оксиэтил)-пурин, т. пл. 160° (из $CH_3OH$), из которого действием $SOCl_2$ в $C_6H_6$ (кипячение 3 часа) получен 1,3-диметил-2,6-дикето-7-(β-хлорэтил)-пурин, т. пл. 120—123° (из абс. сп.), конденсированный (48 час., 120°) с IV в спирт. р-ре в 1,3-диметил-2,6-дикето-7-(ди-β-оксиэтил)-аминоэтилпурин, т. пл. 157° (из сп.), превращенный кипячением с $SOCl_2$ в III, т. пл. 89° (из сп.). Иначе III получен кипячением (10 час.) 4,3 *г* K-производного 1,3-диметил-2,6-дикетопурина с 4,1 *г* β,β',β''-трихлортриэтиламина в 25 *мл* абс. спирта.

Д. Витковский

**32497. 6-уреидопурины, новый класс производных пурина. Хубер** (6-Ureido-purine, eine neue Klasse von Purin-Derivaten. Huber G.), Angew. Chem., 1957, 69, № 20, 642—643 (нем.)

Аденин образует с RNCO пурин (I), замещ. у $C_{(6)}$ остатком NHCONHR. Если $R = C_6H_5$, реагирует 1 моль RNCO и получается 6-фенилуреидо-I ($R_f$ 0,67 в водн. $C_4H_9OH$ (II)). В случае $C_6H_{11}NCO$ и $C_2H_5OOCH_2NCO$ (III) реагируют 2 моля RNCO; вероятнее всего при этом образуются соответствующие дизамещ. (у $C_{(6)}$ и $N_{(9)}$) I, однако нельзя исключить и возможность замещения I у $C_{(6)}$ остатком — NHCON(R)CONHR (перечисляются R, $R_f$, р-ритель): $C_6H_{11}$, 0,87, II; $C_2H_5OOCH_2$, 0,52, II. При действии спирт. р-ра KOH происходит расщепление и образование 6-циклогексилуреидо-I ($R_f$ 0,79 в II) и K-соли 6-карбоксиметилуреидо-I ($R_f$ 0,33 в 60%-ном $C_3H_7OH$). Аналогично реагирует с III 2',3'-изопропилиденаденозин; у него происходит замена H в $NH_2$ у $C_{(6)}$ и OH у $C'_{(5)}$ остатками — $CONHCH_2COOC_2H_5$ ($R_f$ 0,86 в II). Омыление 10%-ной $CH_3COOH$ приводит к отщеплению изопропилиденового остатка ($R_f$ 0,82 в II), а спирт.

р-ром KOH омыляются, кроме того, обе эфирные группы (*R* дикарбоновой к-ты 0,30 в 60%-ном $C_3H_7OH$).

Е. Головчинская

32498. **Синтез дезоксиаллоксазинов (бензоптеридинов). Бардос, Олсен, Энкодзи** (Synthesis of deoxyalloxazines (benzopteridines). Bardos Thomas J., Olsen Donald B., Enkoji Takashi), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 17, 4704—4708 (англ.)

При конденсации димера 4,5-диметил-*о*-бензохинона (I, мономер **Ia**) с некоторыми 5,6-диаминопиримидинами (ДП) синтезированы следующие 2,4-дизамещ. бензоптеридины (II **а** X = Y = OH; **б** X = OH, Y = $NH_2$; **в** X = $NH_2$, Y = OH; **г** X = Y = $NH_2$; **д** X = SH,

II

Y = $NH_2$; **е** X = H, Y = $NH_2$; **ж** X = $NH_2$, Y = H; **з** X = $NH_2$, Y = $CH_3$); перечислены **II**, метод конденсации (см. ниже), выход в % и р-ритель в кристаллизации: **а**, А, 68, $CH_3COOH$; **б**, Б, 90, водн. HCOOH; **в**, А, 66, водн. HCOOH; **г**, А, 66, $HCON(CH_2)_2$; **д**, Б, 100, пиридин; **е**, Б, 88, $HCON(CH_2)_2$; **ж**, Б, 86, пиридин; **з**, Б, 75, пиридин. Авторы считают, что лучшие выходы **II** в конденсации **I** с ДП являются результатом предшествующего деполимеризации **I** взаимодействия 2 молей ДП с 1 молем **I**; худшие результаты при конденсации **Ia** с ДП (выход **II** 10—15%) объясняются высоким окислительным потенциалом **Ia**. Суспензию 22,6 *г* 2-фенилазо-4,5-диметилфенола в 300 *мл* спирта гидрируют (2,72 *ат* $H_2$) над 2 *г* скелетного Ni; рассчитанным кол-вом $H_2$ выделяют 2-амино-4,5-диметилфенол (III), выход 88%, т. пл. 173—175° (из толуола). Смесь 7,4 *г* **III** в 0,5 *л* воды и 13 *мл* конц. $H_2SO_4$ выливают в р-р 12 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 0,5 *л* воды и $CHCl_3$ экстрагируют **Ia**, выход 40%, т. пл. 95°. 6 *г* **Ia** растворяют при нагревании в 20 *мл* лед. $CH_3COOH$, прибавляют 80 *мл* воды, выдерживают (~20°, 8 дней), отделяют ~ 4 *г* **I**, т. пл. 178—180° (из *изо*-$C_3H_7OH$). Синтез **II**: А) р-р 1,5 ммоля **I** в 10 *мл* воды и 1 *мл* 10%-ного NaOH смешивают с аналогично приготовленным р-ром 3 ммолей ДП (сульфата или бисульфита), выдерживают (~ 20°, 3 дня), получают **II**. Для осаждения **IIa** и **IIв** необходима нейтр-ция р-ра HCl (к-той); Б) р-р 1,5 ммоля **I** в 20 *мл* спирта смешивают с р-ром нейтрализованного 10%-ным NaOH 3 ммолей сульфата ДП в 100 *мл* воды, при pH 7 смесь нагревают (~ 100°, 4 часа), выдерживают (~ 20°, 1—3 дня), отделяют **II**; В) к кипящему р-ру 1,8 ммоля ДП (сульфата или бисульфита) в 15 *мл* воды прибавляют р-р 1,8 *экв* **I** (т. е. 0,9 ммоля **I** или 1,8 ммоля **Ia**) в 5 *мл* лед. $CH_3COOH$, кипятят 2 часа, выдерживают (~ 20°, ~ 12 час.) и нейтрализуют конц. $NH_4OH$. Для УФ-спектров **II** характерны два пика при 260 и 360 *mμ*.

Р. Глушков

32499. **Новые синтезы флавазола. Хензеке, Дозе, Дитрих** (Neue Flavazol-Synthesen. Henseke G., Dose Waltraut, Dittrich K.), Angew. Chem., 1957, 69, № 13—14, 479—480 (нем.)

Найдено, что фенилгидразоны хиноксалинальдегида и бензохиноксалинальдегида в $CH_3COOH$ с $C_6H_5NHNH_2$ с высоким выходом дегидрируются в соответствующие флавазолы. С выходом 95% получается флавазол также при нагревании фенилгидразона 2-оксихиноксалил-3-(1,2,3-триокси)-пропилкетона в 0,01 н. NaOH. Наличие боковой цепи в положении 3 способствует циклизации.

М. Линькова

32500. **Синтезы в области канцерогенных соединений. XVI. Амины и азосоединения — производные антрацена. Ван-Хове** (Synthèses dans le domaine des composés cancerogènes. XVI. Composés aminés et azoiques dérivant de l'anthracène. Van Hove L.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 7—8, 413—437 (франц.; рез. англ.)

В продолжение исследований канцерогенных в-в синтезированы 2-амино-(I) и 2-метиламино-(II)-9,10-диметилантрацены, *бис*-(9,10-диметилантрил-2)-амин (III), 2-метиламиноантрацен (IV), а также 2-фенилазо-, 2-*п*-толилазо- и 2-(*п*-диметиламинофенилазо)-антрацены (**Va—в**) и 9,10-диметилантрацены (**VIa—в**). **I** получен ацетилированием при 20° 9,10-диметилантрацена избытком $(CH_3CO)_2O$ в $C_6H_6$ в присутствии $SnCl_4$ в 2-ацетильное производное, выход 88%, т. пл. 165,4—165,8° (из бзл.), восстановленное по Хуанг-Минлону в 2-этил-9,10-диметилантрацен, выход 85%, т. пл. 87—88° (из сп.), окисленное кипячением с NaOCl в $CH_3OH$ в 9,10-диметилантраценкарбоновую-2 к-ту, т. пл. 275—277° (из сп.), и превращенное по Шмидту нагреванием 2 часа при 60°, а затем 3-часовым кипячением с избытком $NaN_3$ в $CCl_3COOH$, в 2-ацетиламино-9,10-диметилантрацен (**VII**), выход 79%, т. пл. 265—266° (из $C_6H_5Cl$), гидролизованный спирт. р-ром HCl в **I**, выход 94%, т. пл. 173—173,5° (из циклогексана). **II**, т. пл. 89—89,5° (из петр. эф.), получен кислотным гидролизом N-метил-N-ацетил-2-амино-9,10-диметилантрацена, т. пл. 161,5—162,2° (из сп.), синтезированного из **VII** и $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне в присутствии KOH; **III**, т. пл. 247,5—248,5° (из бзл.) — кипячением **I** с $CH_3COOH$. **IV**, т. пл. 120,5—121° (из циклогексана), хлоргидрат (ХГ), т. пл. ~ 253°, — гидролизом N-ацетил-[т. пл. 181,2—181,8° (из бзл.-петр. эф.)] или N-тозил-[т. пл. 178,2—178,6° (из сп.)]-N-метил-2-аминоантраценов, синтезированных метилированием $(CH_3)_2SO_4$ или $CH_3J$ N-ацетил- или N-тозил-[т. пл. 187,4—187,8° (из сп.)]-2-аминоантраценов. **Va—в** и **VIa—в** — нагреванием 2-аминоантрацена (**VIII**) или **I** с $C_6H_5NO_2$, *п*-$CH_3C_6H_4NO_2$ или *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4NO_2$ в присутствии щелочей; **Vв** и **VIв** синтезированы также: а) сочетанием хлористых антрил-2- или 9,10-диметилантрил-2-диазониев с диметиланилином (**IX**), причем образуются также с незначительным выходом соответствующие 3-арилнафтофеназины (**Xa—в**) и (**XIa, б**) и б) окислением 9,10-дигидро-(**XIIa**) и 9,10-диметил-9,10-дигидро-(**XIIб**)-2-(*п*-диметиламинофенилазо)-антраценов, полученных сочетанием **IX** с соответствующими диазосоединениями. К смеси 200 *мг* **VIII** и 0,5 *мл* $C_6H_5NO_2$ добавляют при 180° 140 *мг* KOH, нагревают 15 мин. при 180°, плав растирают с водой, отгоняют с паром $C_6H_5NO_2$, продукт растворяют в $C_6H_6$, хроматографируют на $Al_2O_3$ и вымывают **Va**, выход 19%, т. пл. 201—201,5°, и **Xa**, выход 43%, т. пл. 223—224° (из бзл.-циклогексана). Аналогично получают (указаны т. пл. в °C): **Vб**, 230—231 (из бзл.-петр. эф.); **Xб**, 226—228 (из бзл.-циклогексан); **Vв**, 270—272; **Xв**, 253—255; **VIa**, 164—164,5 (из бзл.-петр. эф.); **XIa**, 188—188,5; **VIб**, 187—188; **VIв**, 256—257, и **XIб**, 273,5—274,5. Восстанавливают **I** Na и амиловым спиртом и получают 2-амино-9,10-диметил-9,10-дигидроантрацен (**XIII**), т. пл. 106,5—107,5° (из петр. эф.). 0,63 *г* **XIII** в 10 *мл* спирта и 10 *мл* конц. HCl диазотируют при 0° 20%-ным р-ром $NaNO_2$, добавляют немного мочевины, приливают 0,33 *мл* **IX** в 3 *мл* HCl (1 : 1), затем конц. р-р 20 *г* $CH_3COONa$, смесь оставляют на 48 час. в холодильнике, продукт растворяют в $C_6H_6$, хроматографируют на $Al_2O_3$ и вымывают **XIIб**, выход 0,81 *г*, т. пл. 119,5—121,5° (из сп.). Аналогично получают **XIIa**, т. пл. 170—171°. 1 ммоль **XIIa, б** и 1,05 ммоля хлоранила в 10—25 *мл* ксилола кипятят 12—24 часа, р-р концентрируют, разбавляют петр. эфиром, хроматографируют на $Al_2O_3$ и выделяют **Vв** или **VIв**. Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 7959.

Л. Щукина

32501. **Синтезы в области канцерогенных соединений. XVII. Гетероциклические соединения, производные антрацена. Мартин, Ван-Хо**

ве (Syntheses dans le domaine des composes concerogenes. XVII. Composés hétérocycliques dérivant de l'anthracène. Martin R. H., Van Hove L.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 7-8, 438—451 (франц.; рез. англ.)

В качестве возможных канцерогенов синтезированы антра-(1,2)-имидазол (I), 2′-метилантра-(1,2)-имидазол (II), антра-(1,2)-триазол (III) и 2′-фенил-(IV) и 2′-фенил-9,10-диметил-(V)-антра-(1,2)-триазолы. I, т. пл. 284—285° (из сп.); пикрат, т. пл. 300° (из $C_4H_9OH$), и II, т. пл. 253—254° (из $CH_3OH$); пикрат, т. пл. 295° (разл.), получены: а) 3-часовым кипячением хлоргидрата 1,2-диаминоантрацена (VI) со смесью HCOOH или $CH_3COOH$ и 4 н. HCl и последующей обработкой р-ра $NH_4OH$ при 0°; б) восстановлением 1-фенилазо-2-аминоантрацена (VII) Zn-пылью и HCOOH или $CH_3COOH$ (кипячение 30 мин.) и 3-часовым нагреванием полученного р-ра с 4 н. HCl; в) восстановлением 1,2-имидазол- или 2′-метил-1,2-имидазолантрахинонов Zn-пылью и 80%-ной $CH_3COOH$ в $C_5H_5N$. III, т. пл. 306—307° (из сп.), синтезирован обработкой холодного уксуснокислого р-ра VI 20%-ным р-ром $NaNO_2$ и нагреванием полученного р-ра при 50° 1,5 часа; IV, выход 90%, т. пл. 193—194° (из бзл.-сп.), и V, т. пл. 184—185° (из $CH_3COOH$), получены 2-часовым кипячением VII или 1-фенилазо-9,10-диметил-2-аминоантрацена (VIII) с $CuSO_4$ в смеси $C_5H_5N$ с водой (1 : 1); VI, т. пл. 260° (разл.),— восстановлением VII Zn и $CH_3COOH$; при восстановлении VII в спиртовой среде 20%-ным р-ром $Na_2S_2O_4$ образуется соединение 2 молей VI с 1 молем $NaHSO_3$, реагирующее аналогично VI и ацетилирующееся $(CH_3CO)_2O$ в $C_5H_5N$ в диацетат VI, т. пл. 269—270° (из сп.). VII, т. пл. 160—160,5° (из бзл.-петр. эф.); ацетат т. пл. 222—223° (из бзл.-петр. эф.), получен с 92%-ным выходом сочетанием 2-аминоантрацена с $C_6H_5N_2Cl$ в $C_5H_5N$ при 0—10°. Сочетанием 2-амино-9,10-диметилантрацена с $C_6H_5N_2Cl$ в водно-спиртовой среде синтезирован VIII, выход 80%, т. пл. 169—169,5° (из бзл.-петр. эф.), который не удалось превратить в соответствующий диамид. При получении VII и VIII образуются с незначительным выходом IV и V. При перекристаллизации пикрата II из $C_4H_9OH$ выделен пикрат (т. пл. 306°) неидентифицированного в-ва.

Л. Щукина

32502. **Реакции 2,2′-дифенил-5,5′-диметил-4,4′-дитриазола.** **Джамманко, Фабра** (Comportamento reattivo del 2,2′-difenile-5,5′-dimetile-4,4′-ditriazolo. Giammanco Lorenzo, Fabra Iole), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 7-8, 837—844 (итал.)

2,2′-дифенил-5,5′-диметил-4,4′-дитриазол (I) не изменяется при действии конц. $HNO_3$, но нитруется в течение 3 дней холодной смесью (1 : 1) $HNO_3$ (*d* 1,52) и конц. $H_2SO_4$ в 2,2′-(гексанитродифенил)-5,5′-диметил-4,4′-дитриазол (II), т. пл. 325° (разл.; из диоксана); при нагревании (6 час., 100°) I с той же смесью к-т образуется 2,2′-(гексанитродифенил)-5,5′-диокси-4,4′-дитриазол (III), т. пл. 245° (разл.; из диоксана). Строение II и III подтверждается тем, что при нитровании 2,2′-дифенил-5,5′-дикарбокси-4,4′-дитриазола (IV) также получается гексанитропроизводное IV, т. пл. 245° (из диоксана). Горячий хлороформный р-р $Br_2$ бромирует I в 2,2′-дибромдифенил-5,5′-диметил-4,4′-дитриазол (V), т. пл. 306—308° (из диоксана), нитрующийся на холоду в 2,2′-тетранитропроизводное V, т. пл. 350° (из $C_6H_5NO_2$), а при 100° — в 2,2′-дибромтетранитродифенил-5,5′-диокси-4,4′-дитриазол, т. пл. 236° (из диоксана).

Д. Витковский

32503. **Триазины. XIX. Некоторые реакции *симм*-триазина с гидразином и его органическими производными.** **Грундман, Крейцбергер** (Triazines. XIX. Some reactions of *s*-triazine with hydrazine and its organic derivatives. Grundmann Christoph, Kreutzberger Alfred), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2839—2843 (англ.)

*симм*-Триазин (I) при действии безводн. $N_2H_4$ (II) превращается в дигидразон 1,2-диформилгидразина (III), который конденсируется с ацетоном в *бис*-изопропилиденгидразон 1,2-диформилгидразина (IV), а с $(CH_3CO)_2O$ образует 1,2-диацетил-1,2-дигидро-1,2,4,5-тетразин (V), возможное строение в-ва как 4-диацетиламино-1,2,4-триазола исключается несходством синтезированного последнего в-ва с V. В известных условиях III разлагается с образованием 1,2,4-триазола (VI) и 4-амино-VI (VII), последний переведен в 4-диацетиламино-VI (VIII). I с 1,1-диметил-(IX) и 1-метил-1-фенилгидразином (X) дает соответственно $(CH_3)_2NN{=}CHNHN(CH_3)_2$ (XI) и $N^3$-метилфенилформамидразон $C_6H_5N(CH_3)N{=}CHNH_2$ (XII). Взаимодействие I с замещ. в ядре фенилгидразинами приводит к соответствующим формазанам $R'N{=}NC(R){=}NNHR'$ (XIII **а** $R = H$, $R' = C_6H_5$; **б** $R = H$, $R' = n\text{-}BrC_6H_4$; **в** $R = H$, $R' = n\text{-}NO_2C_6H_4$); то же справедливо для гомологов 2,4,6-триметил-I (XIV) и 2,4,6-трифенил-I (XV), дающим формазаны XIII ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5$) (XIIIг) и XIII ($R = R' = C_6H_5$) (XIIIд). I, реагируя с семикарбазидом (XVI), тиосемикарбазидом (XVII) и аминогуанидином (XVIII), образует 3-окси-(XIX), 3-меркапто-(XX) и 3-амино-1,2,4-триазолы (XXI). 4,5 *г* I в 50 *мл* абс. эфира и 8 *г* II (прибавление по каплям) оставляют на 12 час. и под азотом выделяют III, выход 80%, т. пл. 122—123° (разл.); хлоргидрат (пропусканием сухого HCl в $CCl_4$-р-р III), т. пл. 74—76° (разл.); из III с пикриновой к-той получают пикрат $N_2H_4$, при бензоилировании III — NN′-дибензоилгидразин. При гидролизе III конц. HCl из продуктов разложения выделяют только дихлоргидрат $N_2H_4$. 3,2 *г* III кипятят 3 часа в 70 *мл* абс. ацетона и выделяют 2,4 *г* IV, т. пл. 113° (из ацетона без доступа воздуха и влаги). 10,5 *г* III нагревают в 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (100°, 2 часа), избыток ангидрида отгоняют в вакууме и выделяют 3,9 *г* V, т. пл. 149—150° (из ацетона). 10,5 *г* III разлагают, выдерживают 5 дней в вакууме без доступа света, образовавшееся масло подвергают возгонке (140°/1 *мм*) и выделяют VI, выход 38,4%, т. пл. 120—121° (из сп.); из остатка на пористой тарелке отделяют VII, выход 14,5%, т. пл. 82—83° (из сп.); пикрат, т. пл. 197—198°. 10 *г* VII в 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают (100°, 2 часа), отгоняют избыток ангидрида в вакууме и выделяют (0°, 14 дней) VIII, выход 9,2 *г*, т. пл. 129—131° (из ацетона). Смешивают 1 *экв* I и 6 *экв* IX и после р-ции нагревают (100—115°, 1 час), выход XI 85%, т. кип. 73°/9 *мм*, $n^{21}D$ 1,4664; аналогично из I и X выделяют XII, выход 72%, т. пл. 103—104° (из этилацетата). Смесь I и фенилгидразина (XXII) выливают на большую поверхность и оставляют в контакте с воздухом на 14 дней, выход XIIIа 83,6%, т. пл. 119—120° (из водн. и абс. $CH_3OH$); ацетильное производное, т. пл. 189°. Аналогично из I и *n*-бром- XXII выделяют XIIIб, выход 81%, т. пл. 114—115° (из лед. $CH_3COOH$), и из I и *n*-нитро-XXII получают XIIIв, выход 67%, т. пл. 104—105° (из бзл.; размягчается при 94—95°). Смесь 1 *г* XIV и 5,3 *г* XXII нагревают (150—190°, 30 мин.) и далее аналогично XIIIа выделяют 2,3 *г* XIIIг, т. пл. 122—123° (из сп.). Из 5 *г* XV и 10,5 *г* XXII (190°, 2 часа) после экстракции кипящим спиртом отделяют 4 *г* неизмененного XV и из спирт. р-ра выделяют 1,4 *г* XIIIд, т. пл. 174—175° (из сп.). Смесь 2,9 *г* I и 8 *г* XVI помещают в баню, нагретую до 100°, выдерживают 5 мин. при т-ре > 120° и горячим спиртом извлекают XIX, выход 18,7%, т. пл. 234—235° (из сп.). Аналогично из I и XVII получают (190°) XX, выход 63,4%,

т. пл. 215—216° (из воды). I вводят в р-цию с **XVIII**, выделенным из сульфата действием водн. р-ра $Ba(OH)_2$ с последующим упариванием фильтрата в вакууме, т-ра р-ции 210°, выход **XXI** 47,4%, т. пл. 158—159° (из этилацетата). Сообщение XVIII см. РЖХим, 1958, 17970. С. Гурвич

32504. **Производные ω-(2,4-диамино-1,3,5-триазил-6)-алкилкарбоновых кислот. III. Взаимодействие N'-фенилбигуанида с малоновым эфиром. Соколовская С. В., Соколова В. Н., Магидсон О. Ю.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 1021—1028

При исследовании конденсации N'-фенилбигуанида (I) с $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (II), $CH_2(COOC_2H_5)COCl$ (III), $CH_2(COOK)COOC_2H_5$ (IV) и $CH_2(CN)COOC_2H_5$ (V) установлено, что взаимодействие I со II приводит к 2-амино-4-фениламино-1,3,5-триазилуксусной-6 к-те (VI), ее этиловому эфиру (VII), метилен-*бис*-(2-амино-4-фениламино-1,3,5-триазину-6) (VIII) и 2-фенилгуанидино-4,6-диоксопиримидину (IX). Аналогично проходит р-ция I с III с преобладанием **VI** и **VII**. При конденсации I с IV и V получен **VI** и нитрил **VI** (X) соответственно. Омыление последнего и **VII** приводит к **VI**, моногидрат которой неустойчив и при декарбоксилировании (1 час, 130—150°) образует 2-амино-4-фениламино-6-метил-1,3,5-триазин. Строение IX подтверждено его синтезом из 2-цианамино-4,6-диоксопиримидина и анилина и совпадением кривых ИК-спектров. Приведены кривые ИК-спектров **VI** и **X**. 10 *г* **I**, 9 *мл* **II**, $C_2H_5ONa$ (из 0,5 *г* Na и 20 *мл* спирта) кипятят 5 час., упаривают в вакууме, остаток растирают с 20 *мл* 1 н. NaOH, осадок кристаллизуют из 80%-ного спирта, выделяют **VIII**, выход 9,2%, т. пл. 274—275°, и затем **VII**, выход 22,7%, т. пл. 119—120°. Из щел. фильтрата при pH 6 выделяют **IX**, выход 34,7%, т. пл. 259—260° (из воды), и **VI** (разделение р-ром $NaHCO_3$), выход 14,4%, т. пл. 239—240° (разл.; из 75%-ного сп.). 25 *г* **I** в 150 *мл* абс. спирта с 24 *г* **IV** в 100 *мл* $CH_3OH$ кипятят 5 час., получают K-соль **VI**, выход 45%, т. пл. 256—260° (из сп.). При переосаждении **VI** из щел. р-ра выпадет моногидрат, т. пл. 100—102° (разл.) и вторично 178—180°, в вакуум-эксикаторе над $P_2O_5$ теряет воду, т. пл. 239—240° (разл.). 6 *г* **I**, 5 *мл* **V** в 25 *мл* $CH_3OH$ (~ 20°, 30 час.) дают **X**, выход 50%, т. пл. 152—153° (из воды). Метиловый эфир **VI** (из 2 *г* Ag-соли, 1 *г* $CH_3J$ в 50 *мл* $CH_3OH$), выход 43%, т. пл. 121—122° (из 75%-ного $CH_3OH$). 0,2 *г* **VII** с 10 *мл* 19%-ного р-ра $NH_3$ в $CH_3OH$ (~ 20°, 19 дней) дают амид **VI**, выход 61%, т. пл. 203—204° (из 75%-ного $CH_3OH$), который получают также из **X** и 87%-ной $H_2SO_4$, выход 46,3%. Из **VII** в спирте и $N_2H_4 \cdot H_2O$ получают гидразид **VI**, выход 80%, т. пл. 215—216° (из сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 74462. М. Линькова

32505. **Производные ω-(2,4-диамино-1,3,5-триазил-6)-алкилкарбоновых кислот. IV. Производные пропионовой, масляной, валериановой и капроновой кислот. Соколовская С. В., Соколова В. Н., Магидсон О. Ю.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1968—1978

Конденсацией N'-фенилбигуанида (I) с хлорангидридами моноэтиловых эфиров янтарной (II), глутаровой (III), адипиновой (IV) и пимелиновой (V) к-т синтезированы этиловые эфиры β-(2-амино-4-фениламино-1,3,5-триазил-6)-пропионовой (VI, к-та VII), γ-масляной (VIII, к-та IX), δ-валериановой (X, к-та XI) и ε-капроновой (XII, к-та XIII) к-т соответственно. Скорость р-ции и выход **VI**, **VIII**, **X** и **XII**, а также устойчивость **VII**, **IX**, **XI** и **XIII**, по отношению к декарбоксилированию увеличивается у высших гомологов. Изучение ИК-спектров к-т показало, что последние существуют как в виде внутренних солей, так и в виде свободных к-т, причем по мере удлинения алкильной цепи кислотные свойства и способность к внутреннему солеобразованию понижается. При конденсации I с соответствующими II—V диэфирами двуосновных к-т наряду с эфирами ω-(2-амино-4-фениламино-1,3,5-триазил-6)-алкилкарбоновых к-т имеет место образование побочных *бис*-(2-амино-4-фениламино-1,3,5-триазил-6)-алканов (XIV—XVI). К 10 *г* **I** в 70 *мл* диоксана и 14 *мл* 40%-ного NaOH при 60° постепенно добавляют 6,5 *г* янтарного ангидрида, выдерживают 2 часа, из осадка разб. HCl (pH 5) выделяют **VII**, выход 46,5%, т. разл. 219—220° (из воды). Смесь 9,5 *г* **I**, 15 *мл* $(CH_2COOC_2H_5)_2$, 50 *мл* абс. спирта и $C_2H_5ONa$ (из 0,5 *г*

$$\overline{N=C(R)N=C(NH_2)N=C}(CH_2)_n\overline{C=NC(NH_2)=NC(R)=N}$$

$R = NHC_6H_5$, **XIV** $n = 2$, **XV** $n = 3$, **XVI** $n = 4$

Na и 15 *мл* спирта) кипятят 10 час., фильтруют, осадок обрабатывают водой и отделяют нерастворившийся **XIV**, выход 20%, т. пл. 269—270° (из 75%-ного сп.); из водн. р-ра при pH 5 выделяют **VII**, выход 7,2%, т. разл. 217—219°; при упаривании спирт. маточного р-ра получают **VI**, выход 37,5%, т. пл. 131—132° (из 75%-ного сп.). 15 *г* **I**, 10,7 *г* безводн. $Na_2CO_3$ и 200 *мл* абс. толуола обрабатывают (60—65°) р-ром 15 *мл* **II** в 50 *мл* абс. толуола, кипятят 20 час., прибавляют (80°) 50 *мл* горячего абс. спирта, фильтруют, частично упаривают, отделяют **VI**, выход 42%. К 45 *г* **I**, 45 *г* безводн. $K_2CO_3$ и 500 *мл* абс. толуола по каплям прибавляют (65—68°) р-р 46,5 *г* $ClOC(CH_2)_2COOCH_3$ (**XVII**) в 200 *мл* абс. толуола, кипятят с отделением воды (5 *мл*) 17,5 часа и выделяют метиловый эфир **VII** (**XVIII**), выход 55%, т. пл. 122—124° (из 75%-ного сп.); из водн. р-ра при pH 5 получают **VII**, выход 5%. Из **VI** и р-ра $NH_3$ в $CH_3OH$ получают амид **VII**, выход 83%, т. пл. 225—226° (из 50%-ного сп.). **VI** и $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте (~100°) дает гидразид **VII** (**XIX**), выход 78,7%, т. пл. 192—193° (из сп.). К 35 *мл* $NH(C_2H_5)_2$ в 100 *мл* абс. $C_6H_6$ при 20° по каплям прибавляют 20 *г* **XVII** в 30 *мл* $C_6H_6$, выдерживают (50°, 1 час), из фильтрата выделяют $(C_2H_5)_2NCO(CH_2)_2COOCH_3$ (**XX**), выход 72,6%, т. кип. 145—146°/12 *мм*. Аналогично получают $(C_2H_5)_2NCO(CH_2)_2COOC_2H_5$, т. кип. 153—154°/12 *мм*. 7 *г* **I**, 9 *г* **XX** и 15 *мл* безводн. *н*-$C_4H_9OH$ кипятят 5 час., упаривают, отделяют диэтиламид **VII**, выход 40,3%, т. пл. 142—143° (из 75%-ного $CH_3OH$-сп.); хлоргидрат, т. пл. 180,5—181,5° (из сп.). 10 *г* K-соли **VII** и 13 *г* $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2Cl$ в 150 *мл* абс. $C_6H_6$ выдерживают (65°, 12 час) и выделяют в виде хлоргидрата 2-диэтиламиноэтиловый эфир **VII**, выход 55%, т. пл. > 300°. Из **I** и **III** аналогично **XVIII** (кипячение 30 час.) выделяют **VIII**, выход 68%, т. пл. 106,5—108° (из 75%-ного сп.); из осадка при pH 5 выделяют **IX**, выход 21%, т. пл. 208,5—209,5° (из 75%-ного сп.). Из **I** и $CH_2(CH_2COOC_2H_5)_2$ аналогично **XIV** получают **XV**, выход 20,6%, т. пл. 234—235° (из 75%-ного сп.). Аналогично **XIX**, из **VIII** получают гидразид **IX**, выход 91,2%, т. пл. 208—209° (из 75%-ного сп.). К р-ру 32 *г* $(CH_2CH_2COOC_2H_5)_2$ в 20 *мл* абс. спирта добавляют $C_2H_5ONa$ (из 3 *г* Na и 50 *мл* $C_2H_5OH$), затем р-р 22 *г* **I** в 50 *мл* спирта, кипятят 4 часа, фильтруют, из маточного р-ра получают **X**, выход 25,6%, т. пл. 126—127° (из сп.); из осадка после обработки его водой выделяют **XVI**, выход 22,5%, т. пл. 229—230° (из 75%-ного сп.); дихлоргидрат, т. пл. 226—228°; из водн. маточного р-ра при pH 5 получают **XI**, выход 17%, т. пл. 206—207° (из 75%-ного сп.). Аналогично **XVIII** из **I** и **IV** получают **X**, выход 67,4%, моноацетил-**X**, т. пл. 155—156° (из 75%-ного сп.); диацетил-**X**, т. пл. 90—91° (из 50%-ного сп.). Смесь 1 *г* **XI** [хлоргидрат, т. пл. 220,5—222° (разл.; из абс. сп.)], 10 *мл* абс. $CH_3OH$ и 0,5 *мл* конц. $H_2SO_4$ кипятят 4 часа и выделяют ме-

тиловый эфир **XI**, выход 95%, т. пл. 122—123,5°; гидразид **XI**, выход 70%, т. пл. 169—170° (из 75%-ного сп.). Из 2 *г* X и 30 *мл* 19%-ного р-ра $NH_3$ в $CH_3OH$ (встряхивание при 30° 1 час и выдержка ~ 20°, 20 дней) выделяют амид **XI**, выход 83%, т. пл. 195—196° (из 75%-ного сп.). Аналогично **XVIII** из **I** и **V** получают **XII**, выход 72%, т. пл. 87,5—89,5° (из бзн.). При кипячении 3,5 часа 4 *г* **XII** с 10 *г* 5%-ного р-ра NaOH в спирте получают **XIII**, выход 87%, т. пл. 177,5—178° (из 90%-ного $CH_3OH$); амид, выход 80%, т. пл. 164—165° (из 50%-$CH_3OH$); гидразид, выход 79%, т. пл. 194,5—196° (из 75%-ного $CH_3OH$).

Р. Глушков

32506. **Гуанаминовые диуретики. Шапиро, Паррино, Гейгер, Кобрин, Фридман** (Guanamine diuretics. Shapiro Seymour L., Parrino Vincent A., Geiger Karl, Kobrin Sidney, Freedman Louis), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 5064—5071 (англ.)

Синтезированы гуанамины типа RR′NC=NCH=NC$(NH_2)$=N (I). Показано, что диуретич. активность (ДА) I зависит от структуры заместителя R (при R′ = H). Замена H на алкил, алкарил при любом R уничтожает ДА. Подробно описано влияние величины и разветвления радикала R на ДА. Наиболее активными являются **I**, где **а** R = *н*-$C_5H_{11}$, **б** *изо*-$C_5H_{11}$, **в** *н*-$C_7H_{15}$, **г** $C_6H_5(CH_2)_2$; всюду R′ = H. **I** и промежуточные бигуаниды RNHC(=NH)NHC$(NH_2)$=NH (**II**) получают ранее описанными методами. **II**, полученные из дициандиамида (**III**) и хлоргидрата амина, часто не выделяют, а прямо конденсируют с $HCOOC_2H_5$. Получение **I** (д R = циклогексил, R′ = H) возможно также при конденсации **II** (**а** R = циклогексил) с $(COOC_2H_5)_2$. Выделенное при этом промежуточное соединение (**IV**) (строение не установлено) при нагревании с NaOH образует 2-амино-4-циклогексиламино-*симм*-триазинкарбоновую-6 к-ту (**V**), которая при декарбоксилировании (210°, 10 мин.) дает **Iд**. Получены следующие **I** [перечисляются R,R′ (всюду, где не указано, R′ = H) и т. пл. в °C (из $CH_3CN$)]: $CH_3$, 234—238; $C_2H_5$, 195—197; $CH_2$=$CHCH_2$ (**Ie**), 148—149 (из бзл.); *н*-$C_3H_7$, 163—165; *изо*-$C_3H_7$, 137—140; $CH_2$=$C(CH_3)CH_2$, 132—134 (из бзл.); *н*-$C_4H_9$, 140—143 (из бзл.); пикрат, т. пл. 192—195°; *изо*-$C_4H_9$, 142—147 (из бзл.); пикрат, т. пл. 203—204°; *втор*-$C_4H_9$, 138—139 (из бзл.); *трет*-$C_4H_9$, 147—150 (из бзл.); **Ia**, 115—118; пикрат, т. пл. 148°; хлоргидрат, т. пл. 208—210; $CH_3(CH_2)_2CHCH_3$, 136—138; $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2$, 123—124; **Iб**, 125—127; пикрат, т. пл. 185°; хлоргидрат, т. пл. 203—205°; $(CH_3)_3CCH_2$, 168—170 (из бзл.); $(CH_3)_2$-$CHCHCH_3$, 161—162; $CH_3CH_2CHC_2H_5$, 158—160; *н*-$C_6H_{13}$, 120—122; *изо*-$C_6H_{13}$, 129—130; **Iв**, 120—121; *н*-$C_8H_{17}$, 121—122; *трет*-$C_8H_{17}$, 115—117; $C_4H_9$-$CHC_2H_5CH_2$, 110—112 (из $CH_3OH$-воды); *н*-$C_9H_{19}$, 106—110; *н*-$C_{10}H_{21}$, 104—106; *н*-$C_{12}H_{25}$, 110—113; *н*-$C_{14}H_{29}$, 97—101; *н*-$C_{16}H_{33}$, 80—87; *н*-$C_{18}H_{37}$, 108—109; $CH_2BrCHBrCH_2$, 115 (присоединением $Br_2$ к **Ie** в $C_6H_6$; из $(CH_3)_2CHOH$-эф.); $CH_2O(CH_3)CH_2CH_2$, 113—117 (из бзл.); $(CH_2)_4 > CH$, 161—162; $(CH_2)_4 > CHCH_2$, 141—143; $(CH_2)_4 > CH(CH_2)_2$, 148—149; $(CH_2)_5 > CHCH_2$, 159—162; *п*-$CH_3CH < (CH_2)_4 > CH$, 230—232; $(CH_2)_5 > CH(CH_2)_2$, 162—164; *п*-$CH_3CH < (CH_2)_4 > CHCH_2$, 135—136; $(CH_2)_4 > CH(CH_2)_3$, 133—137; $(CH_2)_5 > (CH_2)_4$, 145—148; $(CH_2)_6 > CH$, 142—144; *d*-борнил, 164—166; *dl*-борнил, 172—175; *dl*-фенхил, 78—80; $C_6H_5CH_2$, 180—183 (из *н*-$C_3H_7OH$); 4-$ClC_6H_4CH_2$, 198—201; $C_6H_5CHCH_3$, 142—144 (из бзл.); 4-$ClC_6H_4CHCH_3$, 166—169; **Iг**, 159—161 (из этилацетата-гексана); пикрат, т. пл. 181—183°; хлоргидрат, т. пл. 185—186°; диацетил, т. пл. 150—151°; 2-$ClC_6H_4(CH_2)_2$, 179—181; 4-$ClC_6H_4(CH_2)_2$, 173—176; 2,4-$Cl_2C_6H_3(CH_2)_2$, 195—198; 3,4-$Cl_2C_6H_3(CH_2)_2$, 184—186; 4-$BrC_6H_4(CH_2)_2$, 192—197; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3(CH_2)_2$, 155—156; $C_6H_5(CH_2)_3$, 125—128; $C_6H_5(CH_2)_4$, 98—100; $CH_3CH_2CHC_6H_5CH_2$, 137—138; $C_6H_5(CH_2)_5$, 115—118; $(C_6H_5)_2CH$, 196—197; $CH_2C_6H_5$-$CHC_6H_5$, 89—91 (из ацетона-гексана); $(C_6H_5)_2CHCH_2$, 165—167; $CH_3CH$-β-нафтил, 164—166; α-нафтил $(CH_2)_2$, 211—212; фурфурил, 162—165; $C_6H_5$, 235 [из диоксана (**VI**)]; 4-$ClC_6H_4$, 259 (из **VI**); 4-$BrC_6H_4$, 263—264 (из **VI**); 4-$JC_6H_4$, 251—253 (из **VI**); 4-$FC_6H_4$, 145—148; 4-$NH_2SO_2C_6H_4$, 265 (из $CH_3OH$-воды); 4-$C_2H_5COOC_6H_4$, 219—221; 2-$C_2H_5C_6H_4$, 194—196; $C_6H_4CH_2C_6H_4$, 217 (из *н*-$C_3H_7OH$); β-нафтил, 233—238; 3-хинолил, 291—292; пикрат, т. пл. 269°; *н*-$C_4H_9$, $CH_3$, 118—120; *изо*-$C_4H_9$, $CH_3$, 158—160; *н*-$C_5H_{11}$, $CH_3$, 120—122; *изо*-$C_5H_{11}$, $CH_3$, 137—138; $(CH_2)_5 > CH$, $CH_3$, 172—174; $(CH_2)_5 > CH$, $C_2H_5$, 148—150; $C_6H_5$, $CH_3$, 185—187; $C_6H_5$, $C_2H_5$, 178—180 (из бзл.); $C_6H_5$, $C_6H_5CH_2$, 185—186. 0,2 моля хлоргидрата циклогексиламина, 0,2 моля **III** нагревают (150—160°, 30 мин.), получают **IIa**·HCl, выход 43,5%, т. пл. 225—227° (из воды). К $CH_3ONa$ (из 0,1 моля Na и 80 *мл* $CH_3OH$) прибавляют 0,1 моля **IIa**·HCl и 0,1 моля $HCOOC_2H_5$, оставляют на 18 час. при ~ 20°, прибавляют 50 *мл* воды и через несколько дней получают **Iд**, выход 52%, т. пл. 162—164° (из $CH_3Cl$); пикрат, т. пл. 205—207°; моноацетил, т. пл. 206—207° (из *н*-$C_3H_7OH$); монопропионил, т. пл. 197—198° (из $CH_3CN$); хлоргидрат, т. пл. 212—214° (из $(CH_3)_2CHOH$). Эквимолекулярные кол-ва **IIa**·HCl и **III** сплавляют, суспендируют в 200 *мл* $(CH_3)_2CHOH$, прибавляют $CH_3ONa$ (из 1,0 моля Na в 200 *мл* $CH_3OH$) и 500 *мл* $(CH_3)_2CHOH$, через 48 час. к фильтрату прибавляют 1,1 моля $(COOC_2H_5)_2$ и выделяют (10°, 12 час.) **IV**, выход 45,5%, т. пл. 211° (разл.; из $CH_3CN$). 9,48 *г* **IV** в 150 *мл* воды растворяют с 1 *экв* 1,0 н. NaOH при 50°, фильтрат нейтрализуют 1 *экв* 1 н. $H_2SO_4$, получают **V**, выход 74%, т. пл. 204—207° (разл.; сушат в вакууме при 110°). 0,1 моля *п*-$C_2H_5OOCC_6H_4NH_2$·HCl и 0,1 моля **III** в 35 *мл* пиридина кипятят 3 часа, получают **II**·HCl (R = $C_2H_5OOCC_6H_4$), выход 59,5%; основание (с 1 *экв* водн. NaOH при 75°), т. пл. 172—173° (разл.; из $CH_3CN$). 2,9 *г* 3-аминохолина, 1,7 *г* **III**, 1,8 *мл* HCl в 8 *мл* *н*-$C_3H_7OH$ кипятят 1,5 часа, получают **II**·HCl (R = хинолил-3), выход 73%, т. пл. 212—215° (из $CH_3OH$); основание, т. пл. 187° (разл.; из $CH_3CN$); дипикрат, т. пл. 240° (разл.; из воды). Приведены данные УФ-спектров ряда **I**.

М. Линькова

**32507. Соли иминотетразолиния. Идентификация сульфокислот. Хербст, Стоун** (Iminotetrazolinium salts. Identification of sulfonic acids. Herbst Robert M., Stone K. G.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1139—1142 (англ.)

При обработке эквимолярным кол-вом винной к-ты (**I**) некоторых 1-алкил-4-бензил-5-иминотетразолинов (**II**) получают комплексы дитартрат моногидратов **II** (**IIa**). 1-*н*-октил-4-*п*-нитробензил-5-иминотетразолин (**III**) образует кислый тартрат **III** (**IIIa**) (в присутствии 2 молей **I**), который служит самоиндикатором при определении **I** в **IIa**. Моногидрат дитартрата 1-*н*-октил-4-бензил-5-иминотетразолия (**IIб**) предлагается как реагент для колич. определения ароматич. и алифатич. сульфокислот и их солей, с которыми он образует нерастворимые сульфонаты. 0,076 моля 1-*н*-октил-5-аминотетразола (**IV**) и 0,09 моля $C_6H_5CH_2Cl$ нагревают при 120—130° 7 час., растворяют в 50 *мл* спирта, разбавляют 500 *мл* воды, отгоняют спирт и избыток $C_6H_5CH_2Cl$, из полученного хлоргидрата выделяют **II** (алкил-*н*-октил) (**IIв**) избытком 10%-ного р-ра NaOH, экстрагируют $C_6H_6$, отгоняют р-ритель в вакууме, растворяют в 150 *мл* сухого этилацетата (**V**), прибавляют 0,15 моля **I** и 5 *мл* воды, нагревают до кипения, выделяют **IIб**, выход 92%, т. пл. 78—79°. Аналогично из **IV** и *п*-$ClC_6H_4CH_2Cl$ получают моногид-

рат дитартрата 1-*н*-октил-4-*п*-хлорбензил-5-иминотетразолиния (VI), т. пл. 88—89°, а также **IIа** (перечисляются алкил, т. пл. в °C): *н*-нонил, 80—82; *н*-децил, 70—72. Из 0,05 моля **IV**, 0,058 моля *п*-$NO_2C_6H_4CH_2Cl$ и 0,1 моля **I** в **V** получают 25 *г* **IIIа,** т. пл. 153—155°. К р-ру 0,005 моля $C_6H_5SO_3Na$ в 150 *мл* теплой воды прибавляют 0,005 моля 0,25 *М* р-р **IIб,** выделяют бензолсульфонат **IIв,** выход 82%, т. пл. 129° (из 50%-ного сп.). Аналогично из соответствующих сульфокислот или их Na-солей и 0,25 *М* р-ра **IIб** получают соответствующие сульфонаты **IIв** (перечисляются исходная сульфокислота, выход сульфоната в %, т. пл. в °C, р-ритель): *п*-$NO_2C_6H_4SO_3H$, 95, 171—172, 30%-ный спирт; Na-соль нафталин-2,6-дисульфокислоты, 98, 253—254, 50%-ный спирт; сульфаниловая к-та (**VII**), 65, 154—155, вода; дигидрат 5-сульфосалициловой к-ты, —, 150—151 и 169—170, 50%-ный спирт; метан (**VIII**), 74, 116—117, $C_6H_6$-петр. эфир или $C_6H_6$-гексан; этан, —, 98—99, $C_6H_6$-петр. эфир или $C_6H_6$-гексан; 2-пропан, —, 108—110, $C_6H_6$-петр. эфир или $C_6H_6$-гексан; 1-бутан, —, 125, V-циклогексан; 3-метил-1-бутан, —, 132—133, **V**; *п*-толуол, —, 172—173, водн. спирт; 2,4-диметилбензол, —, 91—92, $C_6H_6$-петр. эфир или $C_6H_6$-гексан; 2,5-диметилбензол, —, 102—103, вода; *п*-хлорбензол, —, 159—160, водн. спирт; 2,4-дихлорбензол, —, 134—135, водн. спирт; *п*-бромбензол, —, 162—163, водн. спирт; *п*-фенол, —, 114—115, водн. спирт; *м*-нитробензол, —, 138—139, водн. спирт.; *о*-аминобензол, —, 134—135, водн. спирт; *м*-аминобензол, —, 107—108, $C_6H_6$-петр. эфир или $C_6H_6$-гексан; *м*-сульфобензойная к-та, —, 200—201, водн. спирт; *м*-бензолдисульфокислота, —, 143—144, $C_6H_6$; 4,4′-бифенилдисульфокислота, —, 244—245, водн. спирт.; *dl*-10-камфора, —, 146—147, V-циклогексан, *d*-10-камфора, —, 144—145, V-циклогексан; 2-нафталин, —, 146—147, водн. спирт.; 4-амино-1-нафталин, —, 131—132, $C_6H_6$; 4-ацетамидо-1-нафталин, —, 148—149, водн. спирт; 1,5-нафталиндисульфокислота, —, 213—214, водн. спирт; 2,7-нафталиндисульфокислота, —, 210—211, водн. спирт. Из 0,005 моля **VI** (**VIа**) и 0,005 моля **VIII** в 10 *мл* воды получают метансульфонат **VIа,** выход 91%, т. пл. 126—128° (из бзл., добавлением гексана). Из 0,01 моля **VI** в 50 *мл* теплого ацетона и 0,01 моля **VII** в 300 *мл* теплой воды получают сульфанилат основания **VI,** выход 72%, т. пл. 159—161° (из 30%-ного водн. ацетона.

Ю. Розанова

**32508. Гетероциклические имины и амины. Часть VIII. Идентификация «*о*-цианотиобензамида» как 1-имино-3-тиоизоиндолина и его превращение при действии аминов в макроциклы и промежуточные продукты.** Багьюли, Элвидж (Heterocyclic imines and amines. Part VIII. Identification of «*o*-cyanothiobenzamide» as 1-imino-3-thioisoindoline, and its conversion with amines into macrocycles and intermediates. Baguley M. E., Elvidge J. A.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 709—719 (англ.)

Изучение р-ций, а также ИК- и УФ-спектров продукта присоединения (ПП) 1 моля $H_2S$ к *о*-$C_6H_4(CN)_2$ показывает, что ПП представляет собою не *о*-цианотиобензамид, как указывалось ранее (Drew, Kelly, J. Chem. Soc., 1941, 630), а 1-имино-3-тиоизоиндолин (**I**). При взаимодействии **I** с ароматич. аминами р-ция в зависимости от условий происходит по одной или по обеим экзоциклич. функциональным группам с образованием соответственно соединений типа (**II**) или (**III**), тогда как с первичными алифатич. аминами реагируют как экзоциклич., так и входящая в цикл иминогруппы с образованием соединений типа (**IV**). При конденсации **II** с *м*-$C_6H_4(NH_2)_2$ (**V**) образуется бензольный макроцикл (**VI**). Однако с 2,6-диаминопиридином (**VII**) **I** дает только 1-(2-аминопиридил-6)-имино-3-тиоизоиндолин (**VIII**). 1-имино-3-метилтиоизоиндоленин (**IX**) легко реагирует по $CH_3S$-группе и образует с **V** *м*-ди-(1-имино-3-изоиндолинилиденамино)-бензол (**X**), а с **VII** — 2,6-ди-(1-имино-3-изоиндолинилиденамино)-пиридин (**XI**). Конденсацией **X** с **V** получают **VI,** конденсацией **XI** с **VII** в более жестких условиях — симметричный пиридиновый аналог **VI** (**XII**), из **X** и дииминоизоиндолина (**XIII**) — макроцикл (**XIV**). При р-ции **XI** с **V** вместо ожидаемого несимметричного макроцикла удалось выделить только **XII,** а при конденсации **XI** с **VII** образуется **VI** наряду с **XII.** При взаимодействии **X** с 2,7-диаминонафталином образуется симметричный нафталиновый аналог **VI** (**XV**). Эти наблюдения показывают, что экзоциклич. NH-группы в **X** и **XI** сравнительно мало реакционноспособны. По-видимому, амины расщепляют **X** и **XI** с образованием состоящих из двух звеньев соединений, аналогичных **VIII,** которые затем подвергаются аутоконденсации и дают симметричные макроциклы. Тонкую суспензию *о*-$C_6H_4(CN)_2$ в спирте перемешивают 9 час. с водн. р-ром $Na_2S$, предварительно насыщ. $H_2S$, и получают **I,** т. разл. 218° (из сп.). Хлоргидрат, полученный пропусканием HCl (газа) в кипящий р-р **I** в $C_6H_6$, плавится $> 360°$; при растворении в воде хлоргидрат **I** гидролизуется и дает **I.** При нагревании **I** с 2 н. HCl (100°, 4 мин.) образуется монотиофтальимид. Окисление **I** 30%-ной $H_2O_2$ в водноспирт. щел. р-ре приводит к 1-имино-3-оксоизоиндолину (**XVI**). 8,1 *г* **I** в 75 *мл* спирта и 25 *мл* 2 н. NaOH разбавляют 75 *мл* воды, прибавляют при 0° 15 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и через 5 мин. приливают 200 *мл* воды; выход **IX** 77%, т. пл. 98°—100° (из водн. сп.). При нагревании с 2 н. HCl **IX** гидролизуется и превращается в фтальимид (**XVII**). 0,32 *г* **I** кипятят 12 час. с 0,18 *г* анилина (**XVIII**) в 50 *мл* спирта и получают **II** ($R = C_6H_5$), выход 43%, т. пл. 209° (из сп.). При взаимодействии 4 *г* **I** с 4,7 *г* 2-аминопиридина (**XIX**) (24 часа) в 200 *мл* кипящего спирта образуется **II** (R = пиридил-2) (**IIа**) выход 39%, т. пл. 175° (из сп.). **IIа** получают также при постепенном прибавлении (3 часа) 0,89 *г* дитио-**XVII** к кипящему р-ру 0,47 *г* **XIX** в 25 *мл* спирта с последующим кипячением (1 час.). Горячую реакционную смесь отфильтровывают от 0,09 *г* дитио-β-изоиндиго (**XX**) и из фильтрата выделяют **IIа,** выход 38%. 0,32 *г* **I** и 0,37 *г* **XVIII** в 50 *мл* спирта кипятят 12 час., упаривают и выделяют **III** ($R = C_6H_5$), выход 93%, т. пл. 122—123° (из петр. эф.). 0,32 *г* **I** и 0,37 *г* **XIX** в 20 *мл* бутанола кипятят 4 часа, упаривают и получают **III** (R = пиридил-2), выход

I R=R′=H, R″=S
II R′=H, R″=S
III R′=H, R″=NR
IV R=R′, R″=S

VI

XIV

41%, т. пл. 165—170° (из сп.). 0,35 *г* **IX** и 0,18 *г* **XVIII** в 3 *мл* $CH_3OH$ оставляют на 24 часа и отфильтровывают 1-имино-3-фенилиминоизоиндолин, выход 60%, т. пл. 202—204° (разл.; из $CH_3OH$). К 1,6 *г* **I** в 75 *мл* 2 н. NaOH прибавляют 0,73 *г* $C_4H_9NH_2$ в 10 *мл* спирта. Через несколько часов выделяется масло, затвердевающее при 0°; выход 1-имино-3-бутилиминоизоиндолина 35%, т. пл. 162—163° (разл.; из бзл.). 4,05 *г* **I** и 9 *мл* $C_4H_9NH_2$ в 65 *мл* $CH_3OH$ кипятят 3 часа, упаривают до 25 *мл* и отделяют выкристаллизовывающийся **IV** ($R = R' = C_4H_9$) (**IVа**), выход 31%, т. пл. 61° (из $CH_3OH$). **IVа** при окислении щел. р-ром $H_2O_2$ в $CH_3OH$ превратился в 1-бутилимино-2-бутил-3-оксоизо-

индолин (XXI), т. пл. 33,5—34° (из водн. $CH_3OH$), который при гидролизе кипячением с 2 н. HCl дал N-бутил-XVII. 8,5 *г* **IVa** кипятят 10 мин. с 100 *мл* 2 н. HCl и извлекают $CHCl_3$ образовавшийся 1-оксо-2-бутил-3-тиоизоиндолин (**XXII**), выход 5 *г*, т. кип. 102—103°/0,1 *мм*, $n^{15}D$ 1,6294, т. пл. 29—29,5° (из петр. эф.). При окислении **XXII** в $CH_3OH$ щел. р-ром $H_2O_2$ получен N-бутил-XVII. 2,35 *г* **XXII** кипятят с 2 *мл* $C_4H_9NH_2$ в 30 *мл* спирта до прекращения выделения $H_2S$ (~ 2 час.), упаривают, остаток растворяют в $C_6H_6$, хроматографируют на $Al_2O_3$ и получают **XXI**. При кипячении 0,74 *г* дитио-**XVII** с 0,36 *г* $C_4H_9NH_2$ в 20 *мл* спирта (1 час) получают **XX**, выход 59%, и из упаренного фильтрата выделяют **IVa**, выход 15%. 1,6 *г* **I** и 2,14 *г* $C_6H_5CH_2NH_2$ в 50 *мл* $CH_3OH$ кипятят 15 мин., упаривают до 25 *мл* и осадок кристаллизуют из $CH_3OH$; получают в-во неустановленного строения с т. пл. 205° и из маточного р-ра выделяют **IV** (R= R'= $C_6H_5CH_2$), выход 38%, т. пл. 108°. 3,24 *г* **I** и 4 *мл* морфолина в 100 *мл* $CH_3OH$ кипятят 24 часа, осадок промывают смесью 2 н. NaOH и спирта (1 : 1) получают ди-(3-морфолино-1-изоиндолинилиден), выход 27%. 1,6 *г* **I** и 1,1 *г* **V** в 50 *мл* спирта кипятят 2 часа и отфильтровывают образовавшийся **VI**, выход 23%, т. пл. 368—372° (из сп.). 3,2 *г* **I** и 4,3 *г* **VII** в 50 *мл* спирта кипятят 6 час. и выделяют из фильтрата **VIII**, выход 41%, т. пл. 243° (из $C_6H_5NO_2$). 3,5 *г* **IX** и 1,08 *г* **V** в 25 *мл* $CHCl_3$ оставляют на 48 час. и отфильтровывают **X**, выход 21%, т. пл. 268° (разл., тригидрат, из $CH_3OH$). Из хлороформного маточного р-ра после упаривания выделяют **VI**. При кипячении **X** с 2 н. HCl образуется **XVII**. Р-р 1,76 *г* **IX** и 0,54 *г* **VII** в 25 *мл* $CHCl_3$ выдерживают 48 час. и после упаривания получают **XI**, выход 31%, т. пл. 243° (разл., гидрат, из $CH_3OH$). При нагревании гидрата **XI** с 2 н. HCl образуется **XVII**. 0,3 *г* **X** и 0,1 *г* **V** в 25 *мл* спирта кипятят в течение ночи; выход **VI** 40%. 0,36 *г* **X** и 0,11 *г* **VII** в 15 *мл* бутанола кипятят 4 часа и из сконцентрированного р-ра выделяют **XII**, выход 38%, т. пл. 336—338° (из $C_6H_5NO_2$). 0,18 *г* **X** и 0,1 *г* **XIII** в 25 *мл* спирта кипятят 12 час. и получают **XIV**, выход 49%, т. пл. 356—360° (из $C_6H_5NO_2$). 0,73 *г* **XI** и 0,22 *г* **V** в 20 *мл* бутанола кипятят 4 часа, упаривают, остаток растворяют в 30 *мл* горячего $C_6H_5NO_2$ и прибавляют р-р 0,5 *г* $(CH_3COO)_2Ni$ в миним. кол-ве $HCONH_2$; выделяется Ni-производное **XII**, выход 0,45 *г*, т. пл. 364—366° (из $C_6H_5NO_2$). 0,67 *г* **X** и 0,22 *г* **VII** в 50 *мл* бутанола кипятят 4 часа, через ~12 час. отфильтровывают осадок, растворяют в кипящем $C_6H_5NO_2$ и осаждают, как выше, Ni-производное **XII**, выход 0,31 *г* (неочищ.). Из бутанольного фильтрата реакционного р-ра после упаривания и кипячения остатка с 2 н. HCl (10 мин.) получают 0,17 *г* **VI**. 0,73 *г* **X** и 0,4 *г* 2,7-диаминонафталина в 50 *мл* спирта кипятят 24 часа; выход **XV** 0,59 *г*, т. пл. 510° (разл.). Приведены положения полос ($\lambda_{макс}$ и ε) в УФ-спектрах соединений **I, IVa, IX, X, XI**, 1-метилимино-2-метил-3-оксоизоиндолина, частоты в ИК-спектрах **I** и **IX** и частоты в спектре поглощения **XX**. Часть VII см. РЖХим, 1958, 21452. Г. Браз

**32509. Некоторые N-замещенные β-хлорпропиоамиды.** Кочетков Н. К., Дудыкина Н. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1399—1402

Для выяснения зависимости антиконвульсивной активности N-замещ. β-хлорпропиоамидов от их строения ацилированием соответствующих аминов хлорангидридом β-хлорпропионовой к-ты (I) синтезированы N-(α-тенил)-(II), N-(изоксазолил-3-метил)-(III), N-метил-N-бензил-(IV), N-фенил-N-бензил-(V), N-(β-фенилэтил)-(VI) и N-бензгидрил-(VII)-β-хлорпропиоамиды; при аналогичной р-ции β-аминометилпиридина [т. кип. 75—78°/4 *мм*, $n^{19}D$ 1,5510; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 165—167° (из абс. сп.); дихлоргидрат, т. пл. 221—223° (из абс. сп.)], полученного с 15—40%-ным выходом гидрированием никотинонитрила над скелетным Ni в спирте, образуется в-во неустановленного строения. β-Фенилэтиламин, выход 64,5%, т. кип. 65—70°/5 *мм*, $n^{21}D$ 1,5290, синтезирован гидрированием цианистого бензила; бензгидриламин (VIII) и α-тениламин (IX) — р-цией дифенилбромметана или α-хлорметилтиофена (X) с уротропином (XI). Получение N-метилбензиламина, выход 80%, т. кип. 62—63°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5210, и изоксазолил-3-метиламина, выход 42%, т. кип. 60—61°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4890 см. Späth E., Bruck. J., Ber., 1937, 70, 2446. В р-р 15 *г* тиофена в 60 *мл* дихлорэтана пропускают (15 мин.) HCl, вносят 7 *г* параформа, продолжают пропускать HCl сначала при 2—10°, затем без охлаждения и отгоняют X, выход 47%, т. кип. 53—55°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5605. К р-ру **XI** в 125 *мл* $CHCl_3$ добавляют при 50—70° 14,5 *г* **X**, на следующий день полученный осадок нагревают с 150 *мл* смеси спирта и конц. HCl (3 : 1), р-р концентрируют, подщелачивают и извлекают эфиром **IX**, выход 41%, т. кип. 49—50°/4 *мм*, $n^{19}D$ 1,5660. Аналогично получают **VIII**, выход 40,9%; ХГ, т. пл. 286—287°. К 0,1 моля амина в 30—40 *мл* воды, содержащей несколько *мл* спирта, при 3—8° приливают по каплям одновременно 0,103 моля **I** и 0,105 моля NaOH в 10 *мл* воды, перемешивают 1 час и выделяют [указано в-во, выход в % и т. пл. в °C (из сп.)]: II, 75,5, 100—101; III, 73, 76—78; **IV**, 76, т. кип. 95—96°/0,05 *мм*, $n^{21}D$ 1,5430; **VI**, 72, 58—59,5, или **VII**, 60, 173—175. К р-ру 36,6 *г* бензиланилина в 70 *мл* $CHCl_3$ добавляют при 30—40° 12,7 *г* **I**, перемешивают 2 часа при 20°, от р-ра отгоняют р-ритель и получают **V**, выход 82%, т. пл. 64—65° (из сп.).

Д. Витковский

**32510. Строение и свойства оксазолонов.** Кильдишева О. В., Линькова М. Г., Кнунянц И. Л., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 6, 719—729

Изучалось строение ненасыщ. оксазолонов с алкильными и алкарильными заместителями в положении 2. Рассмотрение литературного материала и собственные исследования авторов показали, что существует два типа ненасыщ. оксазолонов — истинные оксазолоны $RCH{=}CN{=}C(CH_2C_6H_5)OCO$ (I) и псевдооксазолоны $RCH_2C{=}NC({=}CHC_6H_5)OCO$ (II) и что образование их не зависит от способа получения, а зависит только от заместителей в положениях 2 и 4 оксазолонового кольца. При этом всегда реализуется структура с наиболее сопряженной системой, напр., при R = H или Br II, но не I, а при R = O-, S- или N-алкилах I, но не II. При исследовании свойств (IIa R = Br) было найдено, что IIa реагирует с нуклеофильными реагентами по-разному, в зависимости от степени их нуклеофильности. Так, в р-ре $CH_3OH$ идет присоединение пиперидина (III) в положение 4,2'(1-4-присоединение), при этом промежуточно образующийся насыщ. оксазолон расщепляется с образованием метилового эфира α-пиперидин-α-фенацетиламино-β-бромпропионовой к-ты (IV). С $C_2H_5SH$ (V) в присутствии $K_2CO_3$ IIa реагирует аналогично с образованием α,β-диэтилтио-α-фенацетиламинопропионовой к-ты (VI), что подтверждает псевдоструктуру IIa. Строение IV и VI подтверждено синтезом; α,β-дибром-α-фенацетиламинопропионовая к-та с III, с последующим диазометилированием, образует IV, а с V—VI. Однако IIa с III в р-ре эфира в присутствии $CH_3COOH$ (уменьшение нуклеофильности III) реагирует с образованием $CHBr{=}C(NHCOCH_2C_6H_5)CON < (CH_2)_5$ (VII). В отличие от III и V $CH_3OH$ в присутствии $K_2CO_3$ атакует не пятый, а второй атом углерода, и с расщеплением оксазолонового кольца образуется K-соль промежуточной к-ты $BrCH_2C(COOH){=}NC(OCH_3){=}CHC_6H_5$, которая вследствие особенности структуры циклизуется в

2-метокси-3-фенил-4-бромпирролинкарбоновую-5 к-ту (VIII). Последняя при нагревании легко теряет молекулу $CH_3OH$, с 2 н. NaOH отщепляет HBr, превращаясь соответственно в 3-фенил-4-бромпиррол-(IX) и 2-метокси-3-фенилпирролкарбоновую-5 к-ту (X). При действии на IX $Br_2$ в $CHCl_3$ образуется, при замещении карбоксильной группы, 3-фенил-4,5-дибромпиррол (XI). Строение VIII и IX подтверждено также данными УФ- и ИК-спектров. Данные УФ-спектров подтверждают псевдоструктуру IIa. К 1,3 *г* IIa в 6 *мл* абс. $CH_3OH$ прибавляют 0,6 *мл* III в 6 *мл* $CH_3OH$ и сразу отфильтровывают IV, выход 80%, т. пл. 106° (разл.). К 0,26 *г* IIa в 5 *мл* абс. эфира прибавляют 0,18 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 0,17 *мл* III в 2 *мл* абс. эфира, через 30—40 мин. промывают 2 н. HCl и выделяют 0,15 *г* VII, т. пл. 105—106° (из эф.). 1,3 *г* IIa в 25 *мл* абс. $CH_3OH$ с 0,35 *г* $K_2CO_3$ перемешивают 30—40 мин., упаривают при 20°, растворяют в 20 *мл* воды, фильтрат подкисляют 2 н. $H_2SO_4$, получают VIII, выход 52%, т. пл. 138—140° (переосаждением) при внесении в прибор, нагретый до 135°. Метиловый эфир (действием $CH_2N_2$), т. пл. 151—152° (из эф.). VIII кипятят в воде 5—7 мин. и получают IX, т. пл. 168—170° (из этилацетата); метиловый эфир, т. пл. 133—134° (из эф.). 0,6 *г* VIII в 2 *мл* 2 н. NaOH составляют на 72 часа при ~20°, получают X, выход 74%, т. пл. 295° (переосаждением); метиловый эфир, т. пл. 159—160° (из эф.), который со спирт. HCl образует хлоргидрат, т. пл. 125° (разл.) К 0,2 *г* IX в 5 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 10%-ный р-р $Br_2$ в $CHCl_3$ (1 моль), фильтрат упаривают в вакууме, остаток растирают с р-ром $NaHCO_3$, получают XI, т. пл. 144—146° (из эф.). М. Линькова

**32511. Пиролиз 5,5-дизамещенных 3-нитрозооксазолидонов-2.** Ньюман, Уэйнберг (Pyrolysis of 3-nitroso-5,5-disubstituted-2-oxazolidones. Newman Melvin S., Weinberg Alan E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2814—2819 (англ.)

Описан пиролиз RR′COCON(NO)$CH_2$ [Ia R = R′ = $C_6H_5$; б R = $C_6H_5$, R′ = $CH_3$; в R,R′ = $(CH_2)_5$] и показано, что соотношение и характер продуктов распада зависит от т-ры р-ции и р-рителя. Так Ia без р-рителя при 120, 153, 168 и 185° дает в % 5,5-дифенилоксазолидон-2 (II) 57, 51, 40, 18, $C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5$ (III), 16, 20, 23, 32, $(C_6H_5)_2C{=}CH_2$ (IV) 15, 21, 26, 40 и $C_6H_5COC_6H_5$ (V) 5, 5, 6, 6 соответственно. Кроме того, образуются вода, $N_2$, NO, $N_2O$ и $CO_2$. Аналогичные результаты получены при пиролизе Ia при 153° в следующих р-рителях: *трет*-$C_4H_9C_6H_5$, $C_6H_5NO_2$, нафталине, $C_6H_5COOCH_3$, перхлорпропилене и $C_6H_5Br$ (II 48—54, III 18—20, IV 21—22 и V 5—6). Однако другие результаты были получены в р-рителях: *n*-ксилоле 80% II и 18% *n*-$CH_3C_6H_4COOH$, кумоле 80% II и 22% $C_6H_5COCH_3$ (VI) и в IV 87% II и 10% V, при этом III не образуется. Наибольшие выходы II в этих условиях объясняются легкостью последних трех р-рителей к отдаче Н радикалу II, однако при проведении пиролиза Ia в кумоле соответствующего димера выделено не было. Предложен механизм образования продуктов распада, которыми являются II—IV. Образование V происходит, вероятно, вследствие окисления IV NO, образующимся при разложении. При пиролизе Iб без р-рителя при 153 и 185°, а также в $C_6H_5NO_2$ и кумоле при 153° выделены в %: 5-метил-5-фенилоксазолидон-2, 64, 50, 61, 88; VI 7, 8, 7, 28, $C_6H_5C{\equiv}CCH_3$, 6, 7, 7, —; $C_6H_5(CH_3)C{=}CH_2$ 5, 10, —, — и $C_6H_5CH{=}C{=}CH_2$ 6, 8, 6, — соответственно. Последний выделен в виде 2,4-динитрофенилозазона 1-фенилпропандиона-1,2, т. пл. 263—264°, и образование его трудно объяснить. Пиролиз Iв в этих условиях приводит к единственному продукту — незамещ. при N оксазолидону (Iв, H вместо NO) (от 57—90%). При этом в $C_6H_5NO_2$ и $C_6H_5COOCH_3$ в незначительном кол-ве был выделен циклогексанон (1,4—2,1%). Пиролиз I показал, что выход соответствующих оксазолидонов в равных условиях увеличивается от Ia к Iв и что пиролиз Iб в основном сходен с Ia. М. Линькова

**32512. Оксазоловые цианиновые и мероцианиновые красители и промежуточные продукты для них. Часть II. Промежуточные продукты, полученные из дезиламинов (1,2-диарил-2-оксоэтиламинов).** Джефрис (Oxazole cyanine and merocyanine dyes, and intermediates. Part II. Intermediates derived from desylamines (1 : 2-diaryl-2-oxoethylamines). Jeffreys R. A.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3396—3402 (англ.)

1,2-диарил-2-оксоэтиламины R″COCHR′NHR (I) образуют с $CSCl_2$ 4,5-диарил-2-тиоксазолины R″C=CR′NRCSO (II), с $CS_2$ — 4,5-диарил-2-тиотиазолины R″C=CR′NRCSS (III) и с $CH_3COCl$ — соли 4,5-диарил-2-метилоксазолия R″C=CR′N+R=C($CH_3$)O · X− (IV). Действием $(CH_3)_2SO_4$ II переведены в сульфометилаты 2-метилтиоксазолия R″C=CR′N+R=C($SCH_3$)O · X− (V), а III превращены в *n*-толуолсульфонаты 2-метилтио-4,5-диарилтиазолия R″C=CR′N+R=C($SCH_3$)S · X− (VI). Из IV и V синтезированы оксазоловые монометинцианины YCR²=CR¹NRC=CH(CH=CH)$_n$ C=N+R³CR⁴=CC$_6H_5$Z · X− (VII Y = Z = O, *n* = 0), которые не удалось получить обработкой $C_5H_{11}ONO$ солей 2-метилоксазолия. Из VI получены аналогичные оксазолтиазоловые VII V = O, Z = S, *n* = 0) (VIII) и тиазоловые VII (Y = Z = S, *n* = 0) (IX) красители. Из V синтезирован также ряд мероцианинов YCR²=CR¹NRC= =(CHCH)*n*=CCONR³CSZ (X *n* = 0), а из IV — соли 2,2′-анилиновинил-4,5-диарилоксазолия OCR″=CR′N+R=C-CH=CHNHC$_6H_5$ · X− (XI) (синтез XI см. часть I, J. Chem. Soc., 1952, 4828); XI превращены в *симм*-триметинцианины VII (Y = Z = O, *n* = 1) (XII) и диметинмероцианины X (*n* = 1) (XIII). Полученные VII почти бесцветны ($\lambda_{макс} \approx 385$ *мμ*), $\lambda_{макс}$ VIII ≈ 415 *мμ*, $\lambda_{макс}$ IX ≈ 440 *мμ*; многие из VII—IX флуоресцируют в твердом состоянии и в р-ре, особенно в УФ-свете. Наблюдается батохромный сдвиг $\lambda_{макс}$ при переходе от VII—IX к XII (120—140 *мμ*) и увеличение ε в согласии с данными для бензоксазоловых и других цианинов. Многие из синтезированных красителей являются сильными фотосенсибилизаторами; красители с высшими алкилами менее эффективны. Кипятят 4 часа 21,2 *г* бензоина, 30 *мл* 70%-ного водн. $C_2H_5NH_2$ и 1 *г* $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$ (через 2 часа добавляют еще 15 *мл* водн. $C_2H_5NH_2$), р-р подщелачивают 1 н. $Na_2CO_3$ и экстрагируют эфиром, из которого осаждают сухим HCl хлоргидрат (ХГ) I (R = $CH_3$, R′ = R″ = $C_2H_5$), выход 49%, т. пл. 236° (из сп.-эф.). Аналогично синтезированы ХГ I (R = $CH_3$, R′ = R″ = $C_6H_5$), выход 43%, т. пл. 240°, и (из 4-метоксибензоина) I (R = $C_2H_5$, R′ = $C_6H_5$(*n*-$CH_3OC_6H_4$), R″ = *n*-$CH_3OC_6H_4$($C_6H_5$) (смесь изомеров) (Ia). Прочие ХГ I (синтез см. J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2015; 1949, 71, 478) (перечислены R, R′ = R″, здесь и ниже даны выход в %, т. пл. в °C): $C_4H_9$, $C_6H_5$, 33, 229 (из сп.-эф.); *н*-$C_{18}H_{37}$, $C_6H_5$, 90, неочищ.; $C_4H_9$, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 68, 204 (из $CH_3OH$-эф.); *н*-$C_{12}H_{25}$, *n*-$CH_3OC_6H_4$, 64, неочищ. Р-р I в 600 *мл* $CHCl_3$ (из 0,1 моля ХГ) обрабатывают 0,1 моля $CSCl_2$ (охлаждение, затем 30 мин. при ~20°) и выделяют II (перечислены R, R′ = R″ = $C_6H_5$, выход в % и т. пл. в °C): $C_2H_5$, 53, 163 (из $CH_3OH$); $C_4H_9$, 20, 145 (из лигр.);

*н*-$C_8H_{17}$, 90, масло (неочищ.); $C_6H_5$, 48, 226 (из $C_6H_5NO_2$-сп.). Ia превращен в смесь изомерных **II** ($R = C_2H_5$) (выход 32%), хроматографированных на $Al_2O_3$ (в лигр.-бзл.) с $R' = n$-$CH_3OC_6H_4$, $R'' = C_6H_5$, т. пл. 180°, и с $R' = C_6H_5$, $R'' = n$-$CH_3OC_6H_4$, т. пл. 145° (обе из бзл.-петр. эф.). Сплавляют **II** с 1,5 моля $(CH_3)_2SO_4$ (100°, 0,5—1 час), **V** без очистки переводят в красители. Смесь 0,1 моля ХГ **I** ($R = C_2H_5$, $R' = R'' = C_6H_5$), 0,13 моля $CS_2$ и 0,2 моля КОН (в 12 *мл* воды) в 100 *мл* спирта кипятят 1 час и разбавляют водой. Выход **III** ($R = C_2H_5$, $R' = R'' = C_6H_5$) 57%, т. пл. 132° (из бзл.-петр. эф.). Аналогично получен **III** с $R = C_4H_9$, $R' = R'' = C_6H_5$, выход 90%, т. пл. 139° (из бзл.-петр. эф.). Сплавлением с 1,1 моля $n$-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ (130°, 1 час) **III** переводят в **VI**, применяемые без очистки. Кипятят 3 часа 0,1 моля ХГ **I** с 0,1 моля $CH_3COCl$ в 120 *мл* $(CH_3CO)_2O$, упаривают в вакууме, остаток растворяют в спирте и выливают в водн. р-р $NaClO_4$ или KJ и отделяют **IV** (даны R, X, $R' = R'' = C_6H_5$, кроме оговоренных): $CH_3$, $ClO_4$, 46, 156 (из сп.-эф.); $C_2H_5$, $ClO_4$, 62, 152 (из $CH_3OH$-эф.); $C_4H_9$, J, 77, 179 (из сп.-эф.); *н*-$C_8H_{17}$, J, 63, 130 (из $CH_3OH$-эф.); *н*-$C_{12}H_{25}$, $ClO_4$; *н*-$C_{18}H_{37}$, $ClO_4$, оба неочищ.; $C_6H_5$, J, 60, 266 (из $CH_3OH$-эф.); $C_4H_9$, $R' = R'' = n$-$CH_3OC_6H_4$, $ClO_4$, 83, 181 (из $CH_3OH$-эф.); *н*-$C_{12}H_{25}$, $R' = R'' = n$-$CH_3OC_6H_4$, $ClO_4$, 85, 120 (из этилацетата-лигр.). Кипятят 10 мин. 0,01 моля **V** (или **VI**) с 0,01 моля **IV** (или соответствующей соли тиазолия) и 0,01 моля $(C_2H_5)_3N$ в спирте или $C_5H_5N$ (по 20 *мл*) и в случае некристаллизующихся красителей р-р выливают на водн. KJ или $NaClO_4$. Получены **VII**—**IX** (приведены $R = R^3$ для **VII** и R, $R^3$ для **VIII**—**X**; $R^1 = R^2 = R^4 = C_6H_5$, кроме оговоренных): **VII**, $C_2H_5$, $ClO_4$, 15, 281 (разл.; из $C_5H_5N$-$CH_3OH$-эф.); *н*-$C_8H_{17}$, $ClO_4$, 21, 184 (из $CH_3OH$-эф.); $C_6H_5$, J, 30, >330 (из $C_5H_5N$-эф.); $C_2H_5$, $ClO_4$, $R' = n$-$CH_3OC_6H_4$, $R^2$, $R^4 = C_6H_5$, 22, 277 (из водн. $C_5H_5N$) (из **IV** с $R = C_2H_5$, $R' = n$-$CH_3OC_6H_4$, $R'' = C_6H_5$, $X = n$-$CH_3C_6H_4$-$SO_3$ и **V** с $R = C_2H_5$, $R' = R'' = C_6H_5$); **VIII**, $C_2H_5$, $C_2H_5$, J, 21, 273 (из сп.-эф.); $C_2H_5$, $C_4H_9$, $ClO_4$, 24, 254 (из $C_5H_5N$-эф.); **IX**, $C_2H_5$, $C_4H_9$, $ClO_4$, 33, 279 (разл.; из $C_5H_5N$-$CH_3OH$). Кипятят 0,25 часа по 0,01 моля **V**, 3-алкилазолидона-4 (АА) и $(C_2H_5)_3N$ в 25 *мл* спирта и добавляют несколько капель воды, получают **X** (перечислены АА, R, $R^3$; $R^1 = R^2 = C_6H_5$ и Y = O, кроме оговоренных): 3-замещ. тиотиазолидон-4 (**XIV**) (Z = S), $C_2H_5$, $C_2H_5$, 64, 179 (из бзл.-петр. эф.); $C_2H_5$, $CH_2COOH$, 30, 257 (из бзл.-петр. эф.); $C_4H_9$, $CH_2COOC_2H_5$, 28, 139 (из бзл.-петр. эф.); *н*-$C_8H_{17}$, $C_2H_5$, 49, 106 (из сп.); $C_6H_5$, $CH_2COOC_2H_5$, 74, 331 (из $C_5H_5N$-$CH_3OH$); $C_2H_5$ ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = n$-$CH_3OC_6H_4$), $CH_2COOH$ 42, 250 (разл.; из $C_5H_5N$-петр. эф.); $C_2H_5$ ($R' = C_6H_5$, $R^2 = n$-$CH_3OC_6H_4$), $C_2H_5$, —, 180 (из бзл.-эф.); $C_2H_5$ ($R' = n$-$CH_3OC_6H_4$, $R^2 = C_6H_5$), $C_2H_5$, 37, 205 (из бзл.-петр. эф.); Y = S, $R = C_4H_9$, $R^3 = CH_2COOH$ (из **VI** с $R = C_4H_9$, R', $R^3 = C_6H_5$), 38, 266 (из $C_5H_5N$-$CH_3OH$); 3-этил-2-тиоксазолидон-4 (**XV**) (Z = O), $C_2H_5$, $C_2H_5$, 31, 177 (из бзл.-петр. эф.); 1,3-диэтил-2-тиогидантоин (**XVI**) ($Z = NC_2H_5$), $C_2H_5$, $C_2H_5$, 14, 182 (из лигр.). Синтезированные **XI** (перечислены R, $R' = R''$, X): *н*-$C_8H_{17}$, $C_6H_5$, J, 87, 182 (из $CH_3OH$-эф.); *н*-$C_{12}H_{25}$, $C_6H_5$, $ClO_4$, 69, 127 (из этилацетата-петр. эф.); *н*-$C_{18}H_{37}$, $C_6H_5$, $ClO_4$, 62, 131 (из $CH_3OH$-эф.); $C_6H_5$, $C_6H_5$, J, 62, 260 (из $CH_3OH$-эф.); $C_4H_9$, $n$-$CH_3OC_6H_4$, $ClO_4$, 88, 224 (из сп.-эф.); *н*-$C_{12}H_{25}$, $n$-$CH_3OC_6H_4$, $ClO_4$, 54, 169 (из $CH_3OH$). **XII** синтезированы кипячением (0,25—0,5 часа) **IV**, **XI** и $(CH_3CO)_2O$ (по 0,01 моля) с 0,02 моля $(C_2H_5)_3N$ в 20 *мл* спирта. Перечислены $R = R^3$, $R^1 = R^2 = R^4$, X, т. пл. °C (из $CH_3OH$-эф.): $C_4H_9$, $n$-$CH_3OC_6H_4$ ($n$-$CH_3OC_6H_4$ вместо $C_6H_5$ в положении 5), $ClO_4$, 67, 203; *н*-$C_8H_{17}$, $C_6H_5$, J, 75, 219; $C_6H_5$, $C_6H_5$, J, 50, 301. Промежуточные при синтезе **XII** N—$CH_3CO$-производные **XI** выделить или синтезировать из **XI** и $(CH_3CO)_2$ не удалось. Аналогично **X** синтезированы следующие **XIII** из **XI**, АА, $(CH_3CO)_2O$ (по 0,01 моля) и 0,02 моля $(C_2H_5)_3N$ в 25 *мл* спирта (перечисление см. при **X**; $R^3 = C_2H_5$, кроме оговоренного): **XV** (Z = O), $C_4H_9$, ($R' = R'' = n$-$CH_3OC_6H_4$), 40, 142 (из бзл.-петр. эф.); $C_4H_9$, $C_6H_5$, 85, 209 (из бзл.-петр. эф.); *н*-$C_8H_{17}$, $C_6H_5$, 68, 103 (из водн. сп.); $C_6H_5$, $C_6H_5$, 56, 250 (из бзл.-петр. эф.); **XIV** (Z = S), $C_6H_5$, $C_6H_5$, $R^3 = CH_2COOC_2H_5$, 35, 244 (из бзл.-петр. эф.); **XVI** ($Z = C_2H_5$), $C_4H_9$, $n$-$CH_3OC_6H_4$, 41, 186 (из бзл.-петр. эф.); $C_6H_5$, $C_6H_5$, 73, 247 (из бзл.-петр. эф.); *н*-$C_8H_{17}$, $C_6H_5$, 87, 140 (из водн. сп.). Для всех в-в $\lambda_{макс}$ сняты в $CH_3OH$. А. Точилкин

**32513. Пиридилэтилированные бензоксазиндионы.** Шапиро, Роз, Фридман (Pyridylethylated benzoxazinediones. Shapiro Seymour L., Rose Ira M., Freedman Louis), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2811—2814 (англ.)

1,3-бензоксазиндионы-2,4 (**I**), полученные из амида салициловой к-ты (**II**) или его производных и $ClCOOC_2H_5$, легко пиридилэтилируются 2-винил-, 5-этил-2-винил- и 4-винилпиридинами (**III**) в отсутствие катализатора и р-рителя с образованием N-пиридилэтил-**I** (**IV**) (здесь и далее **а** R-пиридил-2, **б** R-5-этилпиридил-2, **в** R-пиридил-4). Для сравнения другим методом получены N-(β-фентил)-**I** (**V**) и N-[β-(3,4-диметоксифенил)-этил]-**I** (**VI**). Гидролиз **IV** водн. щелочью при ~20° является удобным методом синтеза N-пиридилэтилированных **II** типа $o$-$HOC_6H_3(R')CONHCH_2CH_2R$ (**VII**). Строение **IV** подтверждается образованием 2-(2-аминоэтил)-пиридина (**VIII**) при гидролизе **VIIa** (R' = H) HCl (к-той) или **IVa** (R' = H) горячей щелочью. Описаны N-пиридинэтилированные имиды общей ф-лы $XCH_2CH_2R$ (**IX**), полученные из фенобарбиталя, сахарина, сукцинимида и теофиллина. Фармакологич. исследование показало, что **IVa**, в (R' = H) показывают противосудорожную активность (на животных), сравнимую с данными тридиона. Болеутоляющее действие **IVб**, в ($R' = 8$-$CH_3$) в 2—3 раза выше, чем **II**. Йодметилаты **IVв** (R' = 6-OH и 7-OH) обладают бо́льшей антивоспалительной активностью, но и бо́льшей токсичностью, чем бутазолидин. К суспензии 0,2 моля 5-бром-**II** в 100 *мл* $NC_5H_5$ и 60 *мл* $CH_3CN$ прибавляют (5°, 20 мин.) 0,22 моля $ClCOOC_2H_5$, отгоняют 120 *мл* дистиллята (т-ра в остатке 122°), кипятят 1 час, охлаждают, обрабатывают 300 *мл* воды + 10 *мл* конц. HCl и отделяют 6-бром-**I**, выход 95,3%, т. пл. 286° (из 2-метоксиэтанола (**X**)). Получены следующие **I** (перечисляются положение заместителя, исходный **II**, выход в %, т. пл. в°C): 6-Cl, 5-хлор-**II**, 64, 280 (из **X**); 8-$CH_3$, 3-метил-**II**, 81, 210—212

R' CO NCH₂CH₂R CO O IV

[из *н*-$C_4H_9OH$ (**XI**)]; 6-$C_6H_5$, 5-фенил-**II** (т. пл. 173—176°), 75, 258—259 (из $HCON(CH_3)_2$); 8-$C_6H_5$, 3-фенил-**II** (т. пл. 144—145°), 91, 232—234 (из **XI**); 6-OH, 5-окси-**II**, 88, 303—305 (из $NC_5H_5$-гексана); 7-OH, 4-окси-**II** (т. пл. 234—235°), 91, 310 (из **XI**). Смесь 0,033 моля 6-хлор-**I** и 25 *мл* **III** нагревают до плавления и затем 2 часа при 150°, охлаждают, декантируют избыток **III** и осадок промывают гексаном, выход **IVв** (R' = 6-хлор) 97%, т. пл. 215—216° (из **X**); йодметилат, выход 67%, т. пл. 183—185° (из $CH_3CN$). Аналогично получены следующие **IVa** (перечисляются R', выход в %, т. пл. в °C, выход в %, и т. пл. в °C йодметилата): H, 64, 122 (осажден NaOH из кислого р-ра); 53, 215—218 [из $CH_3OH$ и этилацетата (**XII**)], хлоргидрат, т. пл. 202—205; 6-Cl, 58, 154—155 (из **XII**), 74, 212—218 (из $CH_3CN$); 6-Br, 29, 161—165 (из **XII**), 85, 218—221 (из $CH_3CN$); 8-$CH_3$, 45, 132—133 (из **XII**-$C_6H_{14}$), 92, 230—235 (из $CH_3CN$); 8-$C_6H_5$, 75, 166—168 (из **XI**),

89, 194—198 (из $CH_3CN$-XII); 6-OH, 32, 202—205 (из **XI**), 96, 231—233 (из диметилформамида (**XIII**)-**XII**); 7-OH, 74, 217—219 (из **XI**), 75, 243—245 (из **XIII**). Получены следующие **IVб**: H, 75, 130—132 (из **XII**-$C_6H_{14}$), 58, 217—220 (из сп.); 6-Cl, 39, 154 (из **XII**-$C_6H_{14}$), —, —; 6-Br, 48, 155—157 (из **XII**), 52, 190—192 (из $CH_3CN$); 8-$CH_3$, 57, 97—98 (из **XII**-$C_6H_{14}$), 88, 224—228 (из $CH_3CN$); 6-$C_6H_5$, 63, 163—164 (из **XII**), 87, 178—181 (из $CH_3CN$-**XII**); 8-$C_6H_5$, 68, 139—142 (из **XI**), 83, 211—213 (из $CH_3CN$-**XII**); 6-OH, 55, 192—194 (из **XI**), 72, 210—213 (из **XIII-XII**); 7-OH, 57, 186—188 (из **XI**), 76, 200—204 (из **XIII-XII**). Получены следующие **IVв**: H, 68, 155—156, 60, 192—194 (из сп.); 6-Br, 69, 229—230 (из **X**), 56, 190—193 (из $CH_3CN$); 8-$CH_3$, 76, 181—183 (из **XI**), 82, 190—200 (из $CH_3CN$); 6-$C_6H_5$, 73, 170—171 (из **XI**), 95, 214—215 (из $CH_3CN$); 8-OH, 57, 158—160 (из **XI**), 89, 191—192 (из $CH_3CN$-**XII**); 6-OH, 73, 260 (из **XIII**), 81, 210—212 (из **XIII-XII**); 7-OH, 67, 260 (из **XIII**), 79, 208—210 (из **XIII-XII**). Из смеси 15,2 *г* метилового эфира салициловой к-ты и 20 *мл* β-фенэтиламина отгоняют летучие в-ва до 104° (внутри массы), при охлаждении получают N-(β-фенэтил)-**II**, выход 92,5%, т. пл. 94—95° (из эф.), который при циклизации с $ClCOOC_2H_5$, как описано выше, дает **V**, выход 59%, т. пл. 163—165° (из **XII**-$C_6H_{14}$). Аналогично из β-(3,4-диметоксифенил)-этиламина получают N-[β-(3,4-диметоксифенил)-этил]-**II**, выход 19%, т. пл. 110—111° (из $CH_3CN$-эф.), и **VI**, выход 52%, т. пл. 173—175° (из **XI**). 5,3 ммоля **IVв** (R′ = 8-$C_6H_5$) в 50 *мл* 5%-ного р-ра NaOH размешивают до растворения осадка (2 часа), подкисляют HCl и прибавляют избыток $NaHCO_3$, получают **VIIв** (R′ = 3-$C_6H_5$), выход 93,2% (66% очищ.), т. пл. 180—182° (из **XII**-$C_6H_{14}$). Аналогично из соответствующих **IV** получены **VII** [перечисляются R′, для **а** выход в % и т. пл. в °C (из **XII**-$C_6H_{14}$), то же для **б**, то же для **в**]: H, 43, 114—115, 49, 107—108, 53, 105—106; 3-$C_6H_5$, 63, 140, 58, 113—114. Из **VIIа** (R′ = H) в 20%-ной HCl (кипячение 16 час.) выделяют дихлоргидрат **VIII**, выход 56%, т. пл. 182—188°. Получены следующие **IX** (X — остаток сукцинимида) (перечисляются для **а** выход в % и т. пл. в °C, то же для **б**, то же для **в**): 71, 109—111 (из **XII**-$C_6H_{14}$), йодметилат, выход 91%, т. пл. 212—218 (из $CH_3CN$), 43, 101—102 (из **XII**-$C_6H_{14}$), 16, 124—126 (из **XII**). Ранее описанным методом (Kirchner, Cavallito, пат. США 2498497) в присутствии основного катализатора получены: **IXа** (X — остаток теофиллина), выход 57%, т. пл. 122—124° (из $CH_3OH$); йодметилат, выход 60%, т. пл. 212—214° (из $CH_3OH$); **IXв** (X — остаток теофиллина), выход 65%, т. пл. 175—177° (из сп.); **IXа** (X — остаток фенобарбиталя), выход 10%, т. пл. 143—146° (из **XII**-$C_6H_{14}$) и **IXа** (X — остаток сахарина), выход 38%, т. пл. 145—148° (из $CH_3OH$).

Б. Дубинин

32514. **Синтез 2-оксахинолизидина [октагидропиридо-2,1-с)-оксазин].** Ринк, Эйх (Synthese des 2-Oxachinolizidins [Octahydropyrido-(2.1.c)-oxazin]. Rink Melanie, Eich Hubert), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 22, 584 (нем.)

Na-производное 2-пиридилкарбинола с $ClCH_2COOC_2H_5$ дает (2-пиколил)-2-карбэтоксиметиловый эфир (**I**), т. кип. 99—101°/0,07 *мм*; пикрат, т. пл. 84—85,5°. **I** восстанавливают над $PtO_2$ до (2-пипеколил)-2-карбэтоксиметилового эфира, который при перегонке циклизуется в 2-окса-4-кетохинолизидин (**II**), т. кип. 95—98°/0,07 *мм*. **II** при восстановлении $LiAlH_4$ превращается в 2-оксахинолизидин, т. кип. 78—80°/15 *мм*; пикрат, т. пл. 209,5—210,5°.

И. Цветкова

32515. **Изучение мезоионных соединений. III. Реакции 3-фенил-4-бромсиднона.** Като, Ота (Studies on meso-ionic compounds. III. Reactions of 3-phenyl-4-bromosydnone. Kato Hiroshi, Ohta Masaki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 3, 210—213 (англ.)

3-фенил-4-бромсиднон (**I**), полученный бромированием 3-фенилсиднона (**II**), обладает заметным окислительным действием. **I** с Na-солью *n*-тиокрезола (**III**) образует ди-*n*-толилдисульфид (**IV**) и **II**. С NaHS или $Na_2S$ **I** также восстанавливается в **II** с выделением S. 1 моль $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте не изменяет **I**, но избыток его восстанавливает **I** до **II**. Атом Br не удается удалить из **I** действием $(C_2H_5)_2NH$ и скелетного Ni, но Zn + водн. $CH_3COOH$ размыкают кольцо **I** по N—N-связи с образованием $NH_4$-соли N-фенилглицина, идентифицированной переводом в N-нитрозо-N-фенилглицин. Обработка **I** тиомочевиной (**V**) приводит к 4-*бис*-(3-фенилсиднонил)-сульфиду (**VI**). **I** реагирует с Mg практически только в присутствии $CH_3J$, причем продукт р-ции при гидролизе дает **II**. К суспензии 1 *г* **II** и 2 *г* $NaHCO_3$ в 30 *мл* эфира добавляют 1 *г* $Br_2$ и через короткое время отделяют **I**, выход 78%, т. пл. 141° (разл.; из сп.). В 20 *мл* абс. $CH_3OH$ растворяют 0,1 *г* Na, 0,5 *г* **III** и 1 *г* **I**, оставляют на 12 час. и выделяют 0,4 *г* **IV** и 0,15 *г* **II**. Р-р **I** и **V** (по 1 *г*) в 20 *мл* спирта кипятят 6 час. и через 12 час. отделяют 0,2 *г* **VI**, т. пл. 164—165° (из ацетона и сп.). Суспензию, содержащую 0,5 *г* **I**, 0,22 *г* Mg и 1 *г* $CH_3J$ в 10 *мл* абс. эфира, перемешивают 3 часа, добавляют воду и выделяют 0,17 *г* **II**. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 8017.

С. Гурвич

32516. **Изучение мезоионных соединений. IV. Приготовление и нитрование 3-фенилсиднона.** Хасимото, Ота (Hashimoto Mutsuko, Ohta Nasaki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 181—183 (японск.)

Смесь 10 *г* $C_6H_5N(NO)CH_2COOH$ и 15 *г* $(CH_3CO)_2O$ оставляют на 3 дня, получают 3-фенилсиднон (**I**), выход 50%, т. пл. 134—135° (из лигр.). Изучено нитрование **I** различными способами. Наилучший выход (41—43%) нитропроизводного, т. пл. 140° (разл.), получен при добавлении к р-ру 3,2 *г* **I** в 50 *мл* конц. $H_2SO_4$ порошка 6,1 *г* $KNO_3$ при т-ре от −7 до −8° с последующим перемешиванием 15 мин., или при добавлении к р-ру 3,2 *г* **I** в 40 *мл* конц. $H_2SO_4$ 6 *мл* конц. $HNO_3$ при −5° с последующим перемешиванием 10 мин. **I** не нитруется смесью $HNO_3$ с лед. $CH_3COOH$ или $(CH_3CO)_2O$ при т-ре от −6 до −7° и ~ 20°. Внесение **I** в смесь $HNO_3$-$H_2SO_4$ дает низкие выходы.

Л. Яновская

32517. **Термическое разложение 1,2,4-оксадиазолонов-5. Новый синтез бензимидазолов.** Баккетти, Алеманья (Decomposizione termica di 1-2-4-ossodiazoloni-5. Una nuova sintesi di benzimmidazoli. Bacchetti Tullio, Alemagna Andreina), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, **22**, № 5, 637—641 (итал.)

При нагревании 4-фенил-(**Iа**), или 4-*n*-хлорфенил-(**Iб**)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолонов-5 выше т-р их плавления (210—240°) наблюдается выделение $CO_2$ и образование с хорошими выходами 2-фенил-(**IIа**) и 2-фенил-5(6)-хлор-(**IIб**)-бензимидазолов; 4-*n*-толил-(**Iв**) и 4-*м*-толил-(**Iг**)-3-фенил-1,2,4-оксадиазолоны-5 в аналогичных условиях дают один и тот же 2-фенил-5(6)-метилбензимидазол (**IIв**). **Iа**, т. пл. 166—167° (из сп.); **Iб**, т. пл. 156° (из сп.); **Iв**, т. пл. 163°, и **Iг**, т. пл. 139—140°, синтезированы с выходами 85—89% конденсацией соответствующих $RC_6H_4C{=}NOH(NHC_6H_5)$ и $CClCOOC_2H_5$ в $CHCl_3$ в присутствии $Na_2CO_3$. **Iа**—**г** постепенно нагревают до 210—240°, продукт перегоняют или кристаллизуют из $C_6H_5NO_2$ и получают **IIа**, выход 90%, т. пл. 292°; **IIб**, выход 76%, т. пл. 210°, или **IIв**, выход 66%, т. пл. 240°.

Д. Витковский

32518. **Синтезы циклических азотистых соединений из аминокислот. II. Синтезы тиазола и его производных из L-цистеина. III. Синтезы производных 9H-пирид-[3,4-b]-индола из L-триптофана. IV. Син-**

**тезы 2-арилпиридина из 5-аминопентановой кислоты. Муракоси** (Murakoshi Jsamu), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 5, 490—493, 548—551 (японск.; рез. англ.)

*II.* Конденсирующий агент (I), полученный нагреванием (~100°, 2 часа) полифосфорной к-ты (30 *г* $P_2O_5$ в 20 *мл* 85%-ной $H_3PO_4$) и 0,33—0,26 ее кол-ва $POCl_3$ нагревают (150—160°, 2 часа) с этиловым эфиром N-ацетил-, N-бензоил-, N-фенилацетил-, и N-формил- L-цистеином, получают соответственно 2-метил-, 2-фенил-, 2-бензилтиазолы и тиазол с выходом 4, 20, 10 и 1%. Подобная обработка диэтилового эфира диацетил- L-цистеина в присутствии $SnCl_2$ приводит к 2-метилтиазолу с малым выходом. Механизм р-ции предполагается тождественным образованию изохинолинового кольца из фенилаланина (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 28794).

*III.* Смесь I и этилового эфира ацетил-, фенилацетил- L-триптофана нагревают (140—150°, 1 час), выделяется CO, получают 1-метил- и 1-бензил-9H-пирид-[3,4-b]-индол, выход и т-ра плавления пикратов 20%, 263—264° (разл.) и 10%, 235—236° (разл.) соответственно. Р-ция с бензоильным производным не увенчалась успехом. Механизм р-ции см. сообщение I.

*IV.* При сухой перегонке ароматич. ацильных производных 5-аминопентановой к-ты (получена перегруппировкой Бекмана из циклопентаноноксима) с натронной известью (II), BaO, $NaNH_2$ и Zn-пыль выделяются частично гидрированные 2-арилпиридины, вода, $NH_3$ и горючий газ; дегидрированием смеси легко получают 2-арилпиридины. Из 5-бензоиламинопентановой к-ты (III) получен 2-фенил-3,4,5,6-тетрагидропиридин (выход в %, соответственно с конденсирующим в-вом, 50, 30, 12 и 3), из которого дегидрированием (170—180°, 4—5 час., Pd-чернь, в присутствии сафрола) получен 2-фенилпиридин, выход 90—95%. При сухой перегонке III образуется смесь (7—8 вес.%), содержащая дифенил, ацетофенон и бензонитрил. Сухая перегонка 5-(*о*- и *n*-толуиламидо)-пентановой к-ты с II приводит к 2-толилгидропиридинам, выход 40%, из которых дегидрированием получают соответствующие 2-толилпиридины. П. Соков

32519. **Синтезы цианиновых красителей конденсацией *n*-диэтиламинобензальдегида с некоторыми гетероциклическими соединениями. Часть VII. Доджа, Бенерджи** (Synthesis of cyanine dyes by the condensation of *p*-diethylaminobenzaldehyde with appropriate heterocyclic compounds. Part VII. Doja M. Q., Banerjee J. C.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 8, 599—605 (англ.)

Изучены свойства йодметилатов общей ф-лы

$[n\text{-}(C_2H_5)_2NC_6H_4CH{=}CHCHSC(R){=}C(R')NCH_3]^{+}J^{-}$ (I).

Для экстрасветочувствительности (ЭС) красителя заместители в положении 5 более эффективны сравнительно с положением 4, в котором ЭС меняется в зависимости от ряда: $n\text{-}JC_6H_4 > n\text{-}BrC_6H_4 > n\text{-}ClC_6H_4 > n\text{-}CH_3C_6H_4 > C_6H_5 > CH_3$. Конденсацией йодметилата замещ. тиазола $CH_3CHSC(R){=}C(R')N^{+}CH_3J^{-}$ (II) диэтиламинобензальдегидом (III) в абс. спирте (IV) в присутствии пиперидина (V) впервые получены I [приводятся значения R, R′, кол-ва II и III в *г*, IV в *мл*, число капель V, продолжительность кипячения в часах, выход в %, и т. пл. в °C (из $CH_3OH$)]: H, *n*-$CH_3C_6H_4$, 0,7, 0,4, 1,0, 4, 12 (осаждают эфиром), 60, 184; H, *n*-$ClC_6H_4$, 0,6, 0,4, 10, 4, 24 (выпаривают при ~100°, остаток промывают эфиром), 30, 160 (из лед. $CH_3COOH$ и затем $CH_3OH$); H, *n*-$BrC_6H_4$, —, 0,2, 10, 2, 18, 17, 198; H, *n*-$JC_6H_4$, 0,9, 0,4, 10, 4, 2, 37,5, 211; $CH_3$, $C_6H_5$, 1, 0,2, 10, 4, 5, 65, 201 (или получают так же, как I, где R = H и R′ = *n*-$ClC_6H_4$); $C_6H_5$, $C_6H_5$, 0,4, 0,2, 5, 2, 2, 37, 218. II (R = $CH_3$, R′ = $C_6H_5$) получают нагреванием в запаянной трубке (~100°, 48 час.) 1 моля 4-фенил-2,5-диметилтиазола с 1,5 моля $CH_3J$, т. пл. 181° (из IV). Приведены данные по изменению окраски р-ра красителя в спирте (1 : 50 000) при титровании 0,01 н. HCl, и области ЭС в Å. Часть VI см. РЖХим, 1957, 908. П. Соков

32520. **Получение S-замещенных *о*- и *n*-аминотиофенолов. Применение к новому синтезу 2-фенилбензтиазолов. Ланц, Мингассон, Деларю** (Préparation d'ortho- et de paraaminothiophénols substitués dans leur groupe thiol. Application à un nouvelle synthèse des phényl-2 benzothiazoles. Lantz Robert, Mingasson Georges, Delarue Henri), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1201—1203 (франц.)

Описано получение водн. р-ров аминотиофенолятов (I), пригодных для многих синтезов. При действии на I алкил- и арилреагентов получаются соответствующие S-замещ. аминотиофенолы; при ацилировании реагируют SH- и $NH_2$-группы. Приведен новый синтез 2-фенилбензтиазола (II) и 5-Cl-II. Кипятят 456 *г* 100%-ного $N_2S \cdot 9H_2O$ (III) и 32 *г* S в 1200 *мл* воды, без нагревания, прибавляют (0,5 часа) 157,5 *г* *о*-$ClC_6H_4NO_2$ (IV), слабо кипятят еще 2 часа; отгоняют с паром *о*-$H_2NC_6H_4Cl$ и фильтруют теплый р-р *о*-I. Аналогично получены р-ры *n*-$H_2NC_6H_4SNa$, 4-Cl-2-$H_2N$-$C_6H_3SNa$ [из 2,5-$Cl_2C_6H_3NO_2$ (V)], 4-$CH_3O$-2,5-$(H_2N)_2C_6H_2$-SNa (VI) [из 2-Cl-4-HCONH- (или $CH_3CONH$)-5-$CH_3O$-$C_6H_2NO_2$]. В I [из 76 *г* *n*-$ClC_6H_4NO_2$ (VII)] прибавляют (15—20°, $N_2$) 63 *г* $(CH_3O)_2SO_2$, отделяют 53 *г* *n*-$H_2NC_6H_4$-$SCH_3$. Аналогично получены 12,5 *г* *n*-$H_2NC_6H_4SC_2H_5$ (из 23,4 *г* VII) и *о*-$H_2NC_6H_4SCH_3$ (из IV). В I (из 63 *г* IV) прибавляют (3 часа), доводя т-ру до 80—90°, 45 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ (VIII) (проба с $Pb^{2+}$); отгоняют примеси с водяным паром, отделяют 71 *г* *о*-$H_2NC_6H_4SCH_2C_6H_5$ (IX). Аналогично к I (из 192 *г* V) прибавляют (2 часа) 100 *г* VIII; доводят т-ру до 80° и отделяют 185 *г* 2-$NH_2$-4-$ClC_6H_3SCH_2C_6H_5$ (X). Прибавляя 1 *экв* VIII к р-ру VI, получают 4-$CH_3O$-2,5-$(NH_2)_2C_6H_2SCH_2C_6H_5$. Аналогично получены 4-$H_2NC_6H_4SCH_2C_6H_5$, 4-$NH_2C_6H_4SC_4H_9$-*н*, 4-$NH_2$-$C_6H_4SC_4H_9$-*изо*, 4-$NH_2C_6H_4SC_4H_9$-*втор* и 4-$NH_2C_6H_4C_5H_{11}$ (из $C_5H_{11}Br$). Нагревают (200°, 4 часа и затем 250°, 1 час) смесь 21 *г* S и неочищ. IX; удаляют S, промывая смесь (0,5 часа) кипящим 40%-ным водн. р-ром III, получают II, выход 61%, т. кип. 205—210°/13—14 *мм*, т. пл. 112—113° (из сп.). Нагревают (250°, 3 часа) 12,8 *г* S и 50 *г* неочищ. X, получают 41,2 *г* 5-Cl-II, т. кип. 200—210°/5 *мм*, т. пл. 137°. П. Соков

32521. **Поиски химиотерапевтических средств для *Mycobacterium tuberculosis*. XV. Синтез и противобактериальная активность 2-салицилиденгидразонотиазолидона-4 и родственных соединений (8). Таниняма, Танака, Утида** (Taniyama Hyozo, Tanaka Yukio, Uchida Homare), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 2, 210—211 (японск.; рез. англ.)

Синтезированы производные $RNCOCH_2SC{=}NN{=}CH$-$C_6H_4OH$-*о* (I), замещ. в положении 3 различными остатками (здесь и далее во всех ф-лах **а** R = $CH_3$, **б** R = $C_6H_5$, **в** R = $C_6H_4OCH_3$-*n*) с целью исследования их активности против туберкулеза (приведены данные для *Mycobacterium tuberculosis*). Исходными в-вами для получения I служили производные S=C(NHR)$NHNH_2$ (II), в свою очередь синтезированные при участии $CH_3NH_2$, $C_6H_5NH_2$ и *n*-$CH_3OC_6H_4NH_2$. Конденсация II с $OHCC_6H_4OH$-*о* приводит к образованию S=C(NHR)NHN=$CHC_6H_4OH$-*о* (III); в результате взаимодействия III с $ClCH_2COOC_2H_5$ были получены I: IIIа, т. пл. 207° (разл.), выход Iа 88%, т. пл. 221°; IIIб, т. пл. 205° (разл.), выход Iб 64%, т. пл. 270°; IIIв, т. пл. 192° (разл.), выход Iв 85%, т. пл. 257°

(разл.). Наиболее активно **I** с (R = H). Сообщение XIV см. РЖХим, 1958, 28822. Е. Головчинская

**32522. Синтез аминоалкилизотиоурониевых солей и их превращение в меркаптоалкилгуанидины и тиазолины. Доэрти, Шапира, Бернетт** (Synthesis of aminoalkylisothiuronium salts and their conversion to mercaptoalkylguanidines and thiazolines. Doherty David G., Shapira Raymond, Burnett W. T., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5667—5671 (англ.)

С целью поисков защитных средств против лучевой болезни синтезированы 2 группы солей аминоалкилизотиоурония: $[R,R',R''N(CH_2)_nSC(NH_2)=NH_2]^{2+}\cdot 2X^-$ (**I**) и $[H_3NCH_2CH_2SC(NHR)=NHR']_2^{2+}\cdot 2Br^-$ (**II**). Установлено, что **I** (а R = R′ = R″ = H, $n = 2$, X = Br) превращается в нейтр. среде (pH 7—8) в $[HSCH_2CH_2NHC(NH_2)=NH_2]^+\cdot X^-$ (**III**), т. е. претерпевает интратрансгуанилирование (ИТГ). Кипячение **Iа** при pH 3,5 (собственное pH 1) сопровождается выделением $NH_3$ (р-ция катализируется $CO_2$) и образованием бромгидрата 2-аминотиазолина (**IV**) с высоким выходом. Аналогичные р-ции претерпевает **I** (б R = R′ = R″ = = H, $n = 3$, X = Br). Рассмотрен возможный механизм превращения **Iа** или **Iб** в **III** и в **IV** и высказано предположение о существовании неустойчивого промежуточного в-ва $HN(CH_2)_2SC(NH_2)_2$ (циклическое: N и C связаны), которое, размыкая кольцо, превращается в **III** или, отщепляя $NH_3$, дает **IV**. ИТГ не имеет места для **I**, если оба H у $NH_2$-группы замещены алкилами или циклом, а также если $n = 4$; в этом случае **I** неустойчиво в нейтр. среде; замещение одного H не препятствует ИТГ. Получение **I** и **II** лучше всего проводить в абс. *изо*-$C_3H_7OH$ или в смеси абс. спирта и этилацетата (**V**); р-ция идет лучше с бромидами, чем с хлоридами. Все превращения **I** и **II** в **III** и **IV** изучены с помощью ионообменной техники. Синтезированы следующие **I** конденсацией аминоалкилгалоидов с $SC(NH_2)_2$ (перечисляются R, R′, R″, $n$, X, т. пл. в °C): H, H, H, 2, Br, 193—194; H, H, H, 3, Br, 144—145; H, H, H, 4, Br, 187—188; H, H, H, 2, Cl, —; H, H, H, 3, Cl, —; $CH_3$, H, H, 2, Cl, 164—166; $CH_3$, $CH_3$, H, 2, Cl, 181—183; $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$, 2, Br, 120—122; $C_2H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 3, Br, 218—220; $C_2H_5$, $C_2H_5$, H, 2, Cl, 196—197; $CH_3$, $CH_3$, $CH_3$, 3, Br, 194—195; $C_2H_5$, $C_2H_5$, H, 3, Br, 195,5—197,5; $C_3H_7$, H, H, 2, Br, 103—106; $C_3H_7$, H, H, 3, Br, 134—135; $C_6H_5$, H, H, 2, Br, 217—218; $CH_3CO$, H, —, 2, Cl, 193—194; $(CH_2)_4$, H, 2, Cl, 179—181; $(CH_2)_4$, H, 3, Cl, 223—224; $(CH_2)_4$, H, 4, Cl, 206—207; $(CH_2)_5$, H, 2, Cl, 226—227; $(CH_2)_5$, H, 3, Cl, 202—204; $(CH_2)_5$, H, 4, Cl, 171—173; $CH_2CH_2OCH_2CH_2$, H, 2, Cl, 239—240; $CH_2CH_2OCH_2CH_2$, H, 3, Cl, 221—223; $CH_2CH_2OCH_2CH_2$, H, 4, Cl, 192—194. Исходные хлориды для синтеза **I**, содержащих пирролидин, пиперидин и морфолин, получают алкилированием последних действием $Cl(CH_2)_nOH$ ($n = 2, 3, 4$) и обработкой образовавшихся аминоспиртов $SOCl_2$ в $CHCl_3$ при 20°. Получены следующие циклич. амины (перечисляются аминоспирты, их выход в % и т. кип. в °C/20 *мм*, выход в % и т. пл. в °C полученных из них хлоргидратов хлоридов): 2-(1-пирролидинил)-этанол-1, 83, 85, 75, 173—174; 3-(1-пирролидинил)-пропанол-1, 73, 110, 62, 142—143; 4-(1-пирролидинил)-бутанол-1, 67, 122, 60, 111—113; 2-(1-пиперидинил)-этанол-1, 86, 95, 77, 231—232; 3-(1-пиперидинил)-пропанол-1, 74, 115, 71, 208—209; 4-(1-пиперидинил)-бутанол-1, 68, 126, 70, 162—163; 2-(4-морфолинил)-этанол-1, —, —, 80, 182—183; 3-(4-морфолинил)-пропанол-1, 76, 130, 76, 168—169; 4-(4-морфолинил)-бутанол-1, 61, 140, 68, 151—152. Нагревают смесь 7,6 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* эфира с 32,2 *г* $C_6H_3O(CH_2)_3CN$ в 200 *мл* эфира, разлагают водой при 0°, добавляют 500 *мл* 20%-ного водн. р-ра $KOOC(CHOH)_2COONa$, из эфирного р-ра выделяют $C_6H_5O(CH_2)_4NH_2$ (**VI**); р-р **VI** в $C_3H_7OH$ насыщают HBr, выход **VI** · HBr 86,5%, т. пл. 159—160; кипятят 6 час. 37 *г* **VI** · HBr с 100 *мл* 48%-ного р-ра HBr, выпаривают в вакууме досуха, выход $Br(CH_2)_4NH_2\cdot HBr$ 85,5%, т. пл. 146—146,5° (из сп.-**V**). $Cl(CH_2)_nNRR'\cdot HCl$ ($n = 2$ или 3, R и R′ = H, $CH_3$ или $C_2H_5$) получают пропусканием HCl в р-р $HO(CH_2)_nNRR'$ в $C_3H_7OH$ и нагреванием $HO(CH_2)_nNRR'\cdot HCl$ с $SOCl_2$ в $CHCl_3$ или в $C_6H_6$. Из $HO(CH_2)_nNHCH(CH_3)_2$ ($n = 2$ и 3) получают $Br(CH_2)_2NHCH(CH_3)_2\cdot HBr$, выход 80%, т. пл. 188—189°, и $Br(CH_2)_3NHCH(CH_3)_2\cdot HBr$, выход 82%, т. пл. 190—191°. К 40,2 *г* $Br(CH_2)_nBr$ ($n = 2$ или 3) в 20 *мл* толуола прибавляют 12 *г* триметил- или триэтиламина при 0°, нагревают (40°, 12 час., под давлением), извлекают лигроином или эфиром $Br(CH_2)_nN^+R_3\cdot Br^-$, выход $Br(CH_2)_3N^+(CH_3)_3\cdot Br^-$ 70,5%, т. пл. 208° (из сп.). Р-р 76,1 *г* $SC(NH_2)_2$ в 400 *мл* *изо*-$C_3H_7OH$ кипятят 20 мин. с 205 *г* $Br(CH_2)_2NH_2\cdot HBr$, выделяется **Iа**, выход 82%, т. пл. 193—194°. Кипятят р-р 28,1 *г* **Iа** в 100 *мл* воды 30 мин. или в спирте 16 час., выпаривают в вакууме, получают **IV**, выход 85%, т. пл. 175—176°. Синтезированы следующие **II** конденсацией $Br(CH_2)_2NH_2\cdot HBr$ с $SC(NHR)NHR'$ (перечисляются R, R′, т. пл. в °C): $CH_3$, H, 214—215; $C_2H_5$, H, 141—144; $CH_2=CHCH_2$, H, 102—105; $CH_2$, $CH_2$ (из этилентиомочевины), 121—125; $C_6H_5$, H, 221—222; $C_2H_5$, $C_2H_5$, 152—154; $C_4H_9$, $C_4H_9$, 135—137; $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2$, 118—119.

Е. Головчинская

**32523. О получении β-лактамов присоединением кетенов к Δ²-тиазолину и основаниям Шиффа. Пфлегер, Егер** (Über die Darstellung von β-Lactamen durch Anlagerung von Ketenen an Δ²-Thiazoline und Schiffsche Basen. Pfleger Robert, Jäger Alfred), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2460—2470 (нем.)

Показано, что 2-меркапто-(**I**) и 2-аминотиазолин (**II**) не реагируют с кетеном (**III**) и фенил-**III** (**IIIа**). Напротив дифенил-**III** (**IIIб**) с **I** и **II**, а также с их ацильными производными образует тиазолидин-β-лактамы (**IVа — в**). 2-фенил-5,5-диметил-4-карбометокситиазолин с **IIIб** не реагирует даже при 200°. Исследованы р-ции **III**, **IIIа**, **б** с основаниями Шиффа типа $RC_6H_4CH=NC_6H_5$ (**V**) и $C_6H_5CH=NC_6H_4R$ (**VI**) для выяснения влияния природы и положения заместителя на выход β-лактамов. Показано, что в отличие от неполярных групп полярные заместители оказывают значительное влияние на р-цию, меньшее значение имеет их положение в кольце (**V** или **VI**). Поразительным является то, что из хлорпроизводных только метасоединения образуют β-лактамы, причем р-ция идет бурно уже при ~20°. Подобным образом реагирует **V**, где $R = N(CH_3)_2$-*n*.

```
CH₂ — S — CR — C (C₆H₅)₂          IV а R = SCOCH(C₆H₅)₂
|          |     |                  б R = NHCOCH (C₆H₅)₂
CH₂ ——— N ——— CO                    в R = NHCOCH₃
```

Р-р 0,6 *г* **I** и 0,97 *г* **IIIб** в 13 *мл* чистого этилацетата встряхивают в атмосфере $N_2$ 20 мин. (подогревают, если р-ция не начинается) и через 12 час. отделяют **IVа**, выход 68%, т. пл. 182° (из этилацетата). **IVа** при нагревании с р-ром NaOH в водн. $CH_3OH$ дает дифенилуксусную к-ту (**VII**), выход 90%, и **I**, а с анилином (100°, 2 мин.) образует анилид **VII**, выход 98%. В условиях синтеза **IVа** из 0,34 *г* **II** и 1,28 *г* **IIIб** (5 мин.) получают 2-(дифенилацетамидо)-тиазолин, выход 37%, т. пл. 193° (из ацетона), который с **IIIб** (по 3 ммоля) в 17 *мл* $C_6H_6$ (~20°, 12 час.) дает **IVб**, выход 44%, т. пл. 125° (из этилацетата). 2-ацетамидотиазолин и **IIIб** в $C_6H_6$ дают **IVв**, выход 54%, т. пл. 147° (из этилацетата-петр. эф. 1 : 1). При расщеплении **IVв** NaOH выделяют **VII**, вы-

ход 91%, а анилином анилид **VII**, выход 90%. **V** и **IIIб** (по 4,1 ммоля) нагревают при 70—80° почти до обесцвечивания массы, растирают ее с 10 *мл* смеси эфир-петр. эфир (1 : 1) и отделяют $C_6H_5NCH(C_6H_4R)C(C_6H_5)_2CO$ (VIII) [перечисляются R (тот же, что у исходного V), выход в %, т. пл. в °С]: *о*-$CH_3$, 52, 168 (из 80%-ного $CH_3OH$); *м*-$CH_3$, 63, 107,5 (из 80%-ного ацетона); *n*-$CH_3$ (р-цию проводят в 7 *мл* $C_6H_6$ при ~20°, 1 час), 72, 171 (из 80%-ного ацетона); *о*-$CH_3O$, 30, 236 (из 70%-ного пиридина); *м*-$CH_3O$ (при 150°, 10 мин.), 21, 204 (из 70%-ного пиридина); *м*-Cl (экзотермич. р-ция), 71, 176,5 (из *изо*-$C_3H_7OH$) (IX); *n*-$(CH_3)_2N$ (в $C_6H_6$, 20°, 12 час), 67, 173,5 (из 70%-ного IX). VIII, где R = *n*-$CH_3O$, *о*-Cl, *n*-Cl, *о*-, *n*-, *м*-$NO_2$ не получены даже при 150—200°. Смешение **VI** и **IIIб** при ~ 20° приводит к следующим $RC_6H_4NCH(C_6H_5)C(C_6H_5)_2CO$ (X): *о*-$CH_3$ (растирают с этилацетатом при 0°), 72, 165 (из лед. $CH_3COOH$); *м*-$CH_3$, 69, 166,5; *n*-$CH_3$ (в эфире, 48 час.), 21, 169 (из лед. $CH_3COOH$); *о*-$CH_3O$ (в этилацетате при охлаждении), 55, 150 (из IX); *n*-$CH_3O$, 16, 204 (из бзл.-петр. эф., 1 : 1); *м*-Cl (экзотермич. р-ция), 98, 183; X, где R = *о*-Cl, *n*-Cl, *о*-, *м*-, *n*-$NO_2$ не получены даже при 150—200°. Диацетилдианил с IIIб в этилацетате (кипячение 3 часа) дает 1,3,3,4-тетрафенил-5,6-диметил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиразин, выход 61%, т. пл. 187°. Анил изовалерианового альдегида и бензальбензиламин не реагируют при ~200°. Р-ции с **IIIа**. К бензальанилину и диазоацетофенону (по 10 ммолей) в 30 *мл* абс. $C_6H_6$ добавляют 0,75 *г* сухого $Ag_2O$, нагревают (40—50°, 4 часа с пропусканием $N_2$), отгоняют $C_6H_6$, выдерживают 48 час. и получают 1,3,4-трифенилазетидинон-2 (XI), выход 35%, т. пл. 133° (из IX). Аналогично из соответствующих V получают следующие $C_6H_5NCH(C_6H_4R)CH(C_6H_5)CO$: *о*-$CH_3$, 21, 138; *м*-$CH_3$, 20, 129; *n*-$CH_3$, 14, 117,5 (растирают с петр. эф.; из IX); *о*-$CH_3O$, 25, 124 (из лед. $CH_3COOH$); *м*-$CH_3O$, 29, 136 (IX + петр. эф.; из $CH_3OH$); *м*-Cl, 13,5, 131 (из 80%-ного IX); *n*-$(CH_3)_2N$ (при 45°), 90, 153 (из IX). V (R = *о*-Cl, *n*-Cl, *о*-, *м*-, *n*-$NO_2$) не реагируют при 80°, а I и II даже в присутствии $BF_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и $FeCl_3$. Аналогично XI из соответствующих VI получают следующие $RC_6H_4NCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)CO$: *о*-$CH_3$, 12, 143 (из этилацетата); *м*-$CH_3$, 15, 133 (из IX); *n*-$CH_3$, 15, 180 (из этилацетата-петр. эф.); *о*-$CH_3$, 5 (из-за разложения основания Шиффа), 139 (из IX); *n*-$CH_3O$, 19, 156 (из IX); *м*-Cl, 28, 123 (из IX). Анил бензофенона дает 1,3,4,4-тетрафенилазетидинон-2, выход 42%, т. пл. 153° (из IX), циннамальанилин образует 1,3,4-трифенил-3,4-дигидропиридон-2, выход 32%, т. пл. 107°, а дианил диацетила - 1,3,4-трифенил-5,6-диметил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиразин, выход 47%, т. пл. 122° (из IX). **VI** (R = *о*-, *n*-Cl, *о*-, *м*-, *n*-$NO_2$) не реагируют при 80°. В 10 ммолей V при 180—200° пропускают 1 час **III**, через 2 недели массу растирают с эфиром-петр. эфиром (1 : 1) и отделяют $C_6H_5NCH(C_6H_4R)CH_2CO$: *о*-$CH_3$, 11,5, 134 (из 80%-ного $CH_3OH$); *м*-$CH_3$, 12, 87 (из 80%-ного сп.); *n*-$CH_3$, 22, 109 (из петр. эф.); *о*-$CH_3O$, 30, 108; *м*-$CH_3O$, 16, 96; *м*-Cl, 32, 148 (из IX); *n*-$(CH_3)_2N$ (кристаллизуется сразу), 62, 155,5 (из IX). Аналогично из VI и III получают $RC_6H_4NCH(C_6H_5)CH_2CO$: *о*-$CH_3$, (несколько недель), 7, 107 (из $CH_3OH$); *м*-$CH_3$, 18, 91 (из петр. эф.); *n*-$CH_3$, 13, 126; *о*-$CH_3O$, —, —; *n*-$CH_3O$ (кристаллизуется сразу), 19, 86 (из петр. эф.); *м*-Cl, 34, 97 (из $CH_3OH$). Циннамальнилин в этих условиях дает 1,4-дифенил-3,4-дигидропиридон-2, выход 69%, т. пл. 87° (в-во в $CH_3OH$) осветвляют углем, прибавляют петр. эф., кипятят 1 час и фильтрат охлаждают), а при р-ции с дианилом диацетила продукт не выделен. Б. Дубинин

32524. **5-[индолил-(3)-метилен]-роданин, три изомерных 5-[пиридил-(2,3, или 4)-метилен]-роданина и их применение в качестве органических реактивов. Н е й** (5-[Indolyl-(3)-methylen]-rhodanin und die drei isomeren 5-[Pyridyl-(2, 3 bzw. 4)-methylen]-rhodanine sowie ihr Verhalten als organische Reagenzien. N e u R i c h a r d), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2638—2643 (нем.)

Взаимодействием роданина (I) с 3-индолальдегидом (II), 4-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$, 2-, 3- и 4-пиридинальдегидами синтезированы роданины, замещ. в положении 5 следующими двухвалентными радикалами: индолил-(3)-метилен- (III), 4-$(CH_3)_2NC_6H_4CH$- (IV), пиридил-(2)-метилен-(V), пиридил-(3)-метилен-(VI) и пиридил-(4)-метилен-(VII). К р-ру 4,9 *г* I и 5 *г* II в 45 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 10 *мл* лед. $CH_3COOH$, нагревают 2,5 часа при ~100° и выливают в 250 *мл* воды, получают III, выход 73,1%, т. пл. 282°. В условиях, близких к описанным, получают IV, выход 88,7%, т. пл. 275—280° (из сп.); V (~100°, 7 час.), выход 87,6%, т. пл. 253—258° (из $CH_3OH$); VI (в присутствии безводн. $CH_3COOK$), выход 82%, т. пл. 285—288° (из $CH_3OH$), и VII (в присутствии безводн. $CH_3COONa$), выход 95%, т. пл. 295—305° (из бутанола). Цветные р-ции указанных производных I с ионами тяжелых металлов позволяют открыть следующие миним. кол-ва последних (указаны кол-ва Au, Ag, $Cu^+$, $Cu^{2+}$, $Hg^{2+}$ в γ): III, 0,013, 0,107, 1,27, 0,031, 0,1; IV, 0,013, 0,107, 1,27, 0,031, 0,02; V, —, 2,14, 0,127, 0,031, 0,2; VI, —, 0,107, 0,127, 0,062, 0,02; VII, —, 0,214, 0,127, 0,062, 0,2. А. Травин

32525. **Синтез 2-метилнафто-[2,3]-тиазола и его производных. Ц у н о о, И н о у э, Ф у д з и в а р а** (T u n o o L i y u n z o, I n o u e I s a b u r o, F u j i w a r a M i t u t o), Нихон сясин гаккай кайси, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1955, 18, № 2-3, 71—74 (японск.; рез. англ.)

1-бром-2-тиоацетонафталид (I) в результате окисления $K_3Fe(CN)_6$ при 25° дает 4-бром-2-метилнафто-[2,3]-тиазол (II). При дебромировании II Zn получают 2-метилнафто-[2,3]-тиазол (III). Последний при расщеплении KOH превращается в 2-меркапто-3-аминонафталин, который окисляют $H_2O_2$ до 3,3′-диаминодинафтилдисульфида-2,2′ (IV). При обработке $CS_2$ IV дает 2-меркаптонафто-[2,3]-тиазол (V). V метилируют $CH_3J$ и получают 2-метилмеркаптонафта-[2,3]-тиазол (VI). Нагревают 33 *г* 1-бром-2-ацетонафталида и 16 *г* $P_2O_5$ 7 час. при 110°, подщелачивают и нейтрализуют $CO_2$, получают 21 *г* I, т. пл. 140—142° (из $CH_3OH$). К р-ру 28 *г* I в 200 *мл* 8%-ного NaOH за 1 час при 25° добавляют 132 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 300 *мл* воды, 100 *мл* $CCl_4$, получают 15 *г* II, т. кип. 224°/7 *мм*, т. пл. 105° (из сп.). К смеси 14 *г* II, 30 *г* Zn-пыли и 160 *мл* спирта при кипении добавляют 100 *мл* конц. $NH_4OH$ и нагревают 4—7 час., получают III, выход 70—80%, т. кип. 184—186°/5 *мм*, т. пл. 105—106° (из лигр.). 5 *г* III нагревают под давлением при 160° с 12 *г* KOH в 30 *мл* спирта 3 часа, продукт р-ции обрабатывают $H_2O_2$ в водн. KOH, получают 4 *г* IV, т. пл. 193° (из сп.). 5 *г* IV нагревают с 30 *мл* $CS_2$ в 100 *мл* спирта под давлением 3 часа при 120—130°, получают 4,6 *г* V, т. пл. 221°, который растворяют в 50 *мл* 5%-ного NaOH, добавляют 5 *г* $CH_3J$ в 10 *мл* спирта и нагревают при 100°, получают VI, т. пл. 123—125° (из сп.). Н. Швецов

32526. **Синтез 2-тиахинолизидина [октагидропиридо-(2,1-с)-тиазина]. Р и н к, Р и м Х о о К в а н** (Synthese

des 2-Thiachinolizidins [Octahydropyrid-(2,1,c)-thiazin]. Rink Melanie, Liem Hoo Gwan), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 21, 559 (нем.)

При присоединении $HOCH_2CH_2SNa$ к хлоргидрату пипеколилхлорида получается с почти колич. выходом (пипеколил-2)-2-оксиэтилтиоэфир, т. кип. 105—106°/0,2 *мм*; рейнекат, т. пл. 141—142°, превращающийся при действии HBr и последующем нагревании с $C_2H_5ONa$ в 2-тиахинолизидин, выход 70—75%, т. кип. 107—108°/14 *мм*; пикрат, т. пл. 217—220° (разл.); йодметилат, т. пл. 280—281°; перхлорат (ПХ), т. пл. 141—142°, окисляющийся мононадфталевой к-той или $H_2O_2$ в 2-хинолизидинсульфон, т. пл. 165—166° (из сп.); ПХ, т. пл. 196—198°. Л. Щукина

32527. **Влияние тетрагидрофурана на металлирование ферроцена бутиллитием. Мейо, Шоу, Рауш** (Effect of tetrahydrofuran on the lithiation of ferrocene. Mayo D. W., Shaw P. D., Rausch M.), Chemistry and Industry, 1957, № 42, 1388-1389 (англ.)

Исследовано металлирование ферроцена (I) $C_4H_9Li$ (II) в смеси тетрагидрофурана (ТГФ) и эфира (1 : 1). Наилучший результат получен при взаимодействии 6 молей II с 1 молем I (5 час., 25°), выход монолитийферроцена 43%, дилитийферроцена, 35% (по результатам карбоксилирования), выход 91% (по использованному I). Приведены результаты опытов в других условиях и кривые зависимости выхода от продолжительности р-ции. Показано, что с повышением т-ры р-ция ускоряется, но ускоряется и взаимодействие II с ТГФ. Н. Волькенау

32528. **Об ассоциации литийорганических соединений жирного ряда в растворах углеводородов. Пиотровский К. Б., Ронина М. П.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 737—739

Растворы алифатических соединений Li в углеводородах находятся в форме $(LiR_2)^-Li^+$, что криоскопически показано на примере $C_2H_5Li$ (I) в $C_6H_6$ (0,04—0,4 моля I на 1000 *г* $C_6H_6$), $C_4H_9Li$ (II) в $C_6H_6$ (0,03—0,55 моля II на 1000 *г* $C_6H_6$) и II в циклогексане (0,03—0,35 моля II на 100 *г* $C_6H_{12}$). Ф. Величко

32529. **Металлирование с помощью натрийорганических соединений. Бенкесер, Фостер, Сов, Нобис** (Metalations with organosodium compounds. Benkeser Robert A., Foster Donald J., Sauve Dale M., Nobis John F.), Chem. Revs, 1957, 57, № 5, 867—894 (англ.)

Обзор. Библ. 94 назв.

32530. **Соединения цинка с имидазолами. Вейтцель, Фрецдорф** (Zink-Imidazol-Verbindungen. Weitzel Günther, Fretzdorff Anna-Maria), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1956, 305, № 1, 1—20 (нем.; рез. англ.)

Из имидазола (I), 1-метил-I (II), 2-метил-I (III), 4(5)-метил-I (IV), 1,3-диметил-I (V), бензимидазола (VI), 2-метил-VI (VII), 2-этил-VI (VIII), N-метил-VI (IX), гистамина (X) и уроканиновой к-ты (XI) получены Zn-содержащие комплексы или соли. В зависимости от условий образуются смешанные соли (в-ва А) с замещением 1 атома H в исходном циклич. соединении (ИЦС) на ZnOCOR, продукты замещения 2 атомов H в 2 ИЦС атомом Zn (в-ва Б), комплексы ИЦС с $ZnX_2$ (2 : 1) (в-ва В) за счет координационной связи Zn с пиридиновыми атомами N, в-ва типа $2\ I \cdot ZnCl_2 \cdot (HCl)_2$ (в-ва Г). Рассматриваются вопросы о пространственной конфигурации полученных Zn-соединений и об их возможной биологич. роли. Из 2 ммолей $ZnCl_2$ и 4 ммолей I в буферной среде с pH 9,5 или из 10 ммолей I, 3 ммолей глицина и 10 ммолей моногидрата диглицината Zn, или же из 3 ммолей I, 1,5 ммоля $Zn(OH)_2$ получено в-во типа Б. Аналогично получены в-ва Б из III, IV, VI, VII, X, XI. К р-ру 4 *г* $ZnCl_2$ прибавляют HCl при pH 3,5—4, затем прибавляют 10 ммолей I и выделяют в-во типа В. Аналогично получены в-ва В из I [с $(CH_3COO)_2Zn$ (XII)], II (с $ZnCl_2$), V (с $ZnCl_2$), III (с $ZnCl_2$), VI (с $ZnCl_2$), VII (с $ZnCl_2$), VII (с XII), VIII (с $ZnCl_2$), VIII (с XII). К р-ру 4 ммолей I в конц. HCl прибавляют р-р 2 ммолей $ZnCl_2$ в абс. спирте, выделено в-во Г, т. пл. 192—193° (из сп.-эф.). Аналогично получены другие в-ва Г [указаны ИЦС, т. пл. в °C (из сп.-эф.)]: II, 135—136; IX, 182—183; X (состава $I \cdot X \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$), ~—10°. К р-ру 2 ммолей I в 3 *мл* воды прибавляют водн. р-р 2 ммолей $(C_3H_7COO)_2Zn$, добавляют 1 н. NaOH до pH 7 и отделяют в-во типа А. Аналогично из VI получены А, где $R = CH_3$, $C_3H_7$, $C_5H_{11}$, $C_7H_{15}$, $C_{11}H_{23}$, $C_{15}H_{31}$, $C_{17}H_{35}$. Из XI получен также продукт замещения 2 атомов H на Zn. Я. Комиссаров

32531. **К изучению арилборных кислот. IV. Нитрование некоторых арилборных кислот и свойства бор-углеродной связи. Тушселль** (Zur Kenntnis der Arylborsäuren. IV. Nitrierung einiger Arylborsäuren und Eigenschaften der Bor-Kohlenstoff-Bindung. Torssell Kurt), Arkiv kemi, 1957, 10, № 6, 513—521 (нем.)

С целью изучения ориентирующего влияния $B(OH)_2$-группы, а также с целью сравнения прочности C—B< связи в различных $ArB(OH)_2$ (I), проведено нитрование ряда I. Из *o*-$CH_3C_6H_4B(OH)_2$ (II) при обработке смесью $HNO_3$ и $H_2SO_4$ при т-ре от —40 до —45° образуется 2-$CH_3$-3,5$(NO_2)_2C_6H_2B(OH)_2$ (III). При нитровании *м*-$CH_3CONHC_6H_4B(OH)_2$ (IV) дымящей $HNO_3$ получена 3-$CH_3CONH$-6-$NO_2C_6H_3B(OH)_2$ (V), наряду с небольшими кол-вами 3-$CH_3CONH$-2-$NO_2C_6H_3B(OH)_2$ (VI) и 3-$CH_3CONH$-4-$NO_2C_6H_3B(OH)_2$ (VII). α-$C_{10}H_7B(OH)_2$, 2-тиенилборная к-та и *n*-$CH_3O$-$C_6H_4B(OH)_2$ расщепляются при нитровании. Эти результаты, а также полученные ранее данные по нитрованию ряда других I, показывают, что $B(OH)_2$-группа направляет $NO_2$-группы в мета-положение при нитровании в среде $HNO_3$ и в орто- и пара-положения при нитровании в $CH_3COOH$. Ориентирующее действие —$B(OH)_2$-группы заметно слабее ориентирующего влияния COOH- и $NHCOCH_3$-групп. Заместители первого рода ($NH_2$, $CH_3$) снижают, а заместители второго рода повышают прочность связи Ar—B<. При попытке синтеза *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4B(OH)_2$ (VIII) по р-ции между *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4Li$ (IX) и $(C_4H_9O)_3B$ (X) установлено, что основным продуктом р-ции является [*n*-$(CH_3)_2NC_6H_4]_2BOH$, выделенная в виде ее аминоэтилового эфира (XI). К-та VIII образуется при отщеплении от XI в присутствии воды молекулы $(CH_3)_2NC_6H_5$. К охлажд. от —40 до —45° смеси 12 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,50) и 18 *мл* конц. $H_2SO_4$ при перемешивании добавлено 5 *г* II. Т-ра смеси осторожно повышена до —15°. Через час реакционный р-р разбавлен 200 *мл* воды. Выход III 75%, листочки, т. пл. 142° (из воды), после плавления теряет воду, затвердевает и снова плавится при 205—210°. 200 *мг* III нагревали 10 мин. с 6 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$. По охлаждении получено 87% 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3CH_3$, т. пл. 69—70°. При гидрировании III в присутствии скелетного Ni получен 2-$CH_3$-3,5-$(NH_2)_2C_6H_2B(OH)_2$ (XII), выход 81%, т. разл. 163°. К теплому р-ру 0,2 *г* XII в 4 *мл* лед. $CH_3COOH$ добавлен 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Р-рители удалены, 2-$CH_3$-3,5-$(NHCOCH_3)_2C_6H_2B(OH)_2$ перекристаллизован из воды, т. разл. > 340°. Р-р 26,5 *г* *м*-$NO_2C_6H_4B(OH)_2$ в 150 *мл* спирта гидрирован при 20° в присутствии скелетного Ni. Реакционный р-р отфильтрован, разбавлен 50 *мл* воды, упарен в вакууме и смешан со 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$. После нагревания 15 мин. при 80° р-р сконцентрирован в вакууме. Выход IV 69%, т. пл. ~250° (из воды). К 15 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,50) при —40 до —45° добавлено 3 *г* IV, через 15 мин. р-р

разбавлен 200 *мл* воды. Неочищ. **V** (3,5 *г*) экстрагирован кипящим ксилолом ($3 \times 25$ *мл*). Выход **V** 69%, т. пл. 193—196°. В результате расщепления **V** разб. р-ром $AgNO_3$ получен *п*-$NO_2C_6H_4NHCOCH_3$, т. пл. 211—212°. К смеси 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,7 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,50) при —15° добавлено 2 *г* **IV**. Через 15 мин. после растворения **IV** р-р разбавлен 70 *мл* воды. Осадок отфильтрован, высушен и экстрагирован кипящим ксилолом ($4 \times 30$ *мл*). Остаток 0,3 *г* **V**. Осадок, полученный по охлаждении фильтрата, растворен в 11 *мл* горячего $CH_3COOC_2H_5$. При медленном охлаждении получено 0,4 *г* **VI**, спекается при 140—150°, т. разл. ~195°. Р-р упарен досуха. Остаток 0,3 *г* **VII**, желтые иглы, т. разл. 220—230°. Расщепление **VI** и **VII** разб. $AgNO_3$ дает *о*-$NO_2C_6H_4NHCOCH_3$, т. пл. 91—92°. 0,25 *г* **I** нагревали 7 мин. с 3 *мл* 2 н. HCl. Р-р нейтрализован 6 н. NaOH до pH 4—6. Выделено 0,12 *г* 3-$NH_2$-6-$NO_2C_6H_3B(OH)_2 \cdot 0{,}5H_2O$, т. разл. 250—255° (из воды). 0,30 *г* **IV** кипятили 10 мин. с 5 *мл* 2 н. HCl. Р-р нейтрализован $Na_2CO_3$ и смешан с 0,3 *г* безводн. $Na_2CO_3$ и 0,25 *г* $ClCOOC_2H_5$. Получена *м*-$C_2H_5OCONHC_6H_4B(OH)_2$, т. пл. 202—203°. К р-ру 11,5 *г* **X** в 25 *мл* эфира при —70° добавлен р-р **IX** (10 *г* *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4Br$, 0,9 *г* Li и 100 *мл* эфира). На следующий день реакционная смесь обработана 25 *мл* льда и 20 *мл* 6 н. HCl. Водн. р-р нейтрализован 5 н. NaOH и смешан с 2 *мл* $HOCH_2CH_2NH_2$. Выделено 6 *г* **XI**, т. пл. 130—145°. После перекристаллизации **XI** из смеси (спирт-вода, 3 : 2), затем из $C_6H_6$, получен 1,1 *г* **VIII**, т. пл. 270—275°. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 14552.

В. Вавер

32532. **Борорганические соединения. Сообщение 17. О взаимодействии аминных комплексов эфиров диарилборных кислот и литийароматических соединений. Синтез несимметричных бортриарилов. Михайлов Б. М., Вавер В. А.** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 812—817

При взаимодействии $(C_6H_5)_2B(OC_5H_{11}$-*изо*$) \cdot C_5H_5N$ (**I**), $(C_6H_5)_2B(OC_4H_9$-*изо*$) \cdot C_5H_5N$ (**II**) и $(C_6H_5)_2B(OC_4H_9$-*н*$) \cdot C_5H_5N$ (**III**) соответственно с α-$C_{10}H_7Li \cdot (C_2H_5)_2O$ (**IV**), *п*-$CH_3C_6H_4Li$ (**V**) и *о*-$CH_3C_6H_4Li$ (**VI**) были получены $(C_6H_5)_2B($α-$C_{10}H_7) \cdot C_5H_5N$ (**VII**), $(C_6H_5)_2B(C_6H_4CH_3$-*п*$) \cdot C_5H_5N$ (**VIII**) и $(C_6H_5)_2B(C_6H_4CH_3$-*о*$) \cdot C_5H_5N$ (**IX**). Из (α-$C_{10}H_7)_2B(OC_4H_9$-*изо*$) \cdot C_5H_5N$ (**X**) и $C_6H_5Li$ (**XI**) и **VI** были синтезированы соответственно (α-$C_{10}H_7)_2B(C_6H_5) \cdot C_5H_5N$ (**XII**) и (α-$C_{10}H_7)_2B(C_6H_4CH_3$-*о*$) \cdot C_5H_5N$ (**XIII**), а из (*п*-$BrC_6H_4)_2B(OC_4H_9$-*изо*$) \cdot C_5H_5N$ (**XIV**) и **VI** — (*п*-$BrC_6H_4)_2B(C_6H_4CH_3$-*о*$) \cdot C_5H_5N$ (**XV**). Аналогично реагируют с ArLi и аммиакаты эфиров диарилборных к-т. Так из $(C_6H_5)_2B(OC_4H_9$-*изо*$) \cdot NH_3$ (**XVI**) и **V** был получен $(C_6H_5)_2B(C_6H_4CH_3$-*п*$) \cdot NH_3$ (**XVII**), а из (*п*-$ClC_6H_4)_2B(OC_4H_9$-*изо*$) \cdot NH_3$ (**XVIII**) и **XI** — (*п*-$ClC_6H_4)_2BC_6H_5 \cdot NH_3$ (**XIX**). Пиридинат **VIII** был превращен в $(C_6H_5)_2BC_6H_4CH_3$-*п* (**XX**) при обработке его 30%-ной $H_2SO_4$ (основное ограничение данного способа — быстрый распад образующегося $Ar_3B$ в кислой среде). (α-$C_{10}H_7)_2BC_6H_5$ (**XXI**) и (α-$C_{10}H_7)_2BC_6H_4CH_3$-*о* (**XXII**) были получены при пиролизе **XII** и **XIII**. Пиридинат **XIII** был разложен также р-ром $C_6H_2(NO_2)_3OH$ (**XXIII**). После хроматографии продуктов р-ции на $Al_2O_3$ был выделен **XXII**. Аммиакаты **XVII** и $(C_6H_5)_3B \cdot NH_3$ (**XXIV**) были гладко превращены в $Ar_3B$ при обработке их р-ром сухого HCl в абс. эфире. К р-ру **I** (из 0,04 моля $(C_6H_5)_2B(OC_5H_{11}$-*изо*), 0,04 моля $C_5H_5N$ и 10 *мл* абс. эфира) прибавлена без охлаждения суспензия 0,042 моля кристаллич. **IV** (см. Михайлов Б. М., Чернова Н. Г., Докл. АН СССР, 1951, **78**, 489) в 50 *мл* эфира. После 4 час. кипячения реакционный р-р упарен до 1/5 первоначального объема и разбавлен $CH_3OH$. Выход **VII** 57,5%, т. пл. 175—180° (разл.). В р-цию взято 0,03 моля **II** и 0,03 моля **V**. После 3 час. кипячения реакционная смесь упарена и разбавлена водн. $CH_3OH$ (1 : 1). Получено 77% **VIII**, т. пл. 156—158° (из водн. сп.). В тех же условиях из 0,004 моля **III** и 0,005 моля **VI** получено 87% **IX**, т. пл. 177—178° (из водн. ацетона); из 0,03 моля **X** и 0,035 моля **XI** образуется 91% **XII** с т. пл. 215—217° и из 0,015 моля **X** и 0,0153 моля **VI** получено 77% **XIII** с т. пл. 203—205°. К р-ру 5 ммолей **XIV** прибавлено 5 ммолей **VI**. После 3 час. кипячения р-р упарен, остаток разбавлен 10 *мл* 90%-ного $CH_3OH$. Выход **XV** 72%. К взвеси 0,024 моля **XVI** в 30 *мл* абс. эфира без охлаждения при перемешивании добавлен р-р 0,03 моля **V**. После 4 час. кипячения реакционная смесь обработана $NH_3$, затем водой. Эфирный слой упарен, остаток разбавлен смесью 15 *мл* воды и 5 *мл* $CH_3OH$. Выход **XVII** 53%, т. пл. 189—191°, т-ра спекания 140—150° (разл.; из бзл.). Аналогично из 0,25 моля **XVIII** и 0,25 моля **X** было получено 42,5% **XIX**, т. пл. 213—215° (из сп.). 0,01 моля **VIII**, 20 *мл* эфира и 15 *мл* 30%-ной $H_2SO_4$ размешивали 5 мин. Эфирный слой отделен, подсушен $K_2CO_3$. По удалении р-рителя выделено 49% **XX**, т. кип. 170—173°/3 *мм*. В колбу с саблеобразным приемником помещено 0,014 моля **XII**. В результате 10—15 мин. нагревания содержимого в вакууме при 175—185° выделено 87,5% $C_5H_5N$ (из ловушки), 0,5 *г* $C_{10}H_8$ и 2,2 *г* неочищ. **XXI** с т. кип. 230—240°/2 *мм*. После перекристаллизации неочищ. **XXI** из смеси $C_6H_6$-петр. эфира получено 45% **XXI** с т. пл. 146—148°. В тех же условиях из продуктов пиролиза 0,01 моля **XIII** выделено 88,5 *г* $C_5H_5N$ и после 2 перегонок 2,10 *г* **XXII** с т. кип. 197—199°/0,08 *мм*. К горячему р-ру 8,6 ммоля **XIII** в 80 *мл* $C_6H_6$ прибавлен р-р 1,96 *г* **XXIII** в 20 *мл* $C_6H_6$, $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_5H_5N$ (**XXV**) отфильтрован, промыт $C_6H_6$ и высушен. Получено 95,5% **XXV** с т. пл. 165—166° (из сп.). Р-р **XXII** пропущен через колонку $15 \times 150$ *мм* с $Al_2O_3$. Из фильтрата выделено 82% **XII** с т. кип. 196—199°/0,08 *мм*. К р-ру 0,014 моля **XVII** в 5 *мл* сухого ацетона добавлен эфирный р-р 0,016 моля сухого HCl. Р-р **XX** отфильтрован от $NH_4Cl$. Выход **XX** 2,88 *г*, т. кип. 171—172°/3 *мм*. Аналогично из 3,7 ммоля **XXIV** в результате обработки его эфирным р-ром 4 ммолей HCl было получено 0,47 *г* $(C_6H_5)_3B$ с т. пл. 136—138°. Сообщение 16 см. РЖХим, 1957, 77149.

В. Вавер

32533. **Борорганические соединения. Сообщение 18. Новый метод синтеза диарилборных кислот. Михайлов Б. М., Вавер В. А.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 8, 989—991

(*изо*-$C_4H_9OBO)_3$ (**I**) и (*цикло*-$C_6H_{11}OBO)_3$ (**II**) (см. РЖХим, 1956, 892) реагируют с $C_6H_5MgBr$ (**III**), α-$C_{10}H_7MgBr$ (**IV**), *п*-$CH_3C_6H_4MgBr$ (**V**) и *о*-$CH_3C_6H_4MgBr$ (**VI**), гладко образуя соответствующие $Ar_2BOH$, которые могут быть выделены как таковые или в виде их производных. К р-ру 0,2 моля **III** без охлаждения при перемешивании добавлен бензольный р-р 0,03 моля **I**. Смесь кипятили 1 час и гидролизовали 200 *мл* 3,5%-ной HCl. Р-рители и *изо*-$C_4H_9OH$ (**VII**) удалены из эфирной вытяжки продуктов р-ции в вакууме при 35—40°. Остаток выдержан 15—20 мин. при 90°/8 *мм* и разбавлен смесью 20 *мл* *н*-$C_6H_{14}$ и 10 *мл* эфира, получено 8,3% $(C_6H_5BO)_3$, т. пл. 190—193°. Фильтрат упарен и разбавлен 25 *мл* *изо*-$C_5H_{12}$, выход $[(C_6H_5)_2B]_2O$ 51,6%, т. пл. 130—131° (из бзл. + *изо*-$C_5H_{12}$). В тех же условиях в результате обработки продуктов р-ции 0,1 моля **III** и 0,015 моля **II** 5 *мл* $HO(CH_2)_2NH_2$ в 30 *мл* 60%-ного спирта выделено 62% $(C_6H_5)_2BO(CH_2)_2NH_2$, т. пл. 190—191° (из сп.). К суспензии 0,1 моля **IV** в 100 *мл* эфира прибавлен бензольный р-р 0,015 моля **I**. Синтез проведен в описанных выше условиях. Остаток после удаления р-рителей и **VII** разбавлен 25 *мл* *изо*-$C_5H_{12}$ · (α-$C_{10}H_7)_2BOH$ перекристаллизована из смеси $C_6H_6$ + *н*-$C_6H_{14}$ (1 : 5),

выход 76,6%, т. пл. 114—115°. Аналогично из 0,4 моля V и 0,0514 моля I выделено 41% $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2BO(CH_2)_2NH_2$ (VIII), листочки, т. пл. 174,5—176° (из сп.), и 21,2% $n\text{-}CH_3C_6H_4B(OC_4H_9\text{-}$*изо*$)_2$, т. кип. 127—128°/5,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4761, $d_4^{20}$ 0,9106 (из фильтрата от VIII после обработки его разб. HCl и этерификации $n\text{-}CH_3C_6H_4B(OH)_2$ VII). В р-цию взято 0,2 моля VI и 0,03 моля I, смесь продуктов р-ции после гидролиза проэтерифицирована VII, выделено 21% $o\text{-}CH_3C_6H_4B(OC_4H_9\text{-}$*изо*$)_2$, т. кип. 111—115°/3 *мм*, и 42% $(o\text{-}CH_3C_6H_4)_2BOC_4H_9\text{-}$*изо*, т. кип. 151—153°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 0,5432, $d_4^{20}$ 0,9701.

В. Вавер

**32534. Борорганические соединения. Сообщение 19. Синтез алкилбордихлоридов.** **Михайлов Б. М., Щеголева Т. А.** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 9, 1080—1085

При действии 2 *экв* $PCl_5$ на $(н\text{-}C_6H_{13}O)_2BR$, где $R = C_2H_5$ (I), $C_3H_7$ (II) или *изо*-$C_3H_7$ (III), образуются соответственно $C_2H_5BCl_2$ (IV), *н*-$C_3H_7BCl_2$ (V) и *изо*-$C_3H_7BCl_2$ (VI) (см. РЖХим, 1956, 74972; 1957, 8097). Из $(н\text{-}C_4H_9O)_2BC_2H_5$ (VII) и 1 *экв* $PCl_5$ получен $C_2H_5B(OC_4H_9)Cl$ (VIII), из которого при дальнейшей обработке $PCl_5$ также образуется IV, но р-ция протекает медленнее. $C_2H_5B(OC_6H_{13})Cl$ (IX), синтезированный из эквимолярных кол-в I и $PCl_5$, диспропорционируется при нагревании в вакууме на IV и I. К р-ру 1,5 моля $(CH_3O)_3B$ (X) в 400 *мл* эфира при т-ре от —65 до —75° постепенно прибавляют р-р $C_2H_5MgBr$ (из 1,5 моля $C_2H_5Br$), размешивают 3 часа, через 12 час. (—65°) прибавляют разб. HCl, остаток после отгонки эфира нагревают с 30 *мл* *н*-$C_4H_9OH$ (здесь и далее при описании синтезов перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $d_4^{20}$), выделен VII, 53, 70—71/7, 0,8224. В тех же условиях из 1,5 моля X и 1,5 моля *изо*-$C_3H_7MgCl$ получен *изо*-$C_3H_7B(OC_4H_9\text{-}н)_2$ (XI), 50, 78—78,5/7, 0,8187. Из смеси 0,3 моля VII и 0,75 моля *н*-$C_6H_{13}OH$ (XII) медленно отгоняют *н*-$C_4H_9OH$, избыток XII удаляют в вакууме, выделен I, 83,5, 130—131/9, 0,8302. Аналогично из 0,28 моля $C_3H_7B(OC_4H_9\text{-}н)_2$ (см. пред. реф.) и 0,64 моля XII получен II, 80, 130—131/7, 0,8283, а из 0,33 моля XI и 0,83 моля XII получен III, 72, 125—126/6, 0,8258. К 0,15 моля VII постепенно прибавляют 0,15 моля $PCl_5$, выделено 14,5 *г* $C_4H_9Cl$, 13,2 *г* $POCl_3$ и VIII, 78, 49—52/30, 0,9030. К 0,13 моля I добавляют 0,26 моля $PCl_5$, нагревают 30 мин., получен IV, 50, т. кип. 49—51°. К 0,12 моля VIII постепенно при нагревании прибавляют 0,12 моля $PCl_5$, нагревают еще 4 часа, выход IV 40%. К 0,22 моля I прибавляют в течение 45 мин. 0,22 моля $PCl_5$, выделено помимо I 3,4 *г* IV, 31 *г* $POCl_3$, 16,6 *г* *н*-$C_6H_{13}Cl$ и неочищ. IX. При дальнейшей перегонке IX снова образуется IV и I. К 0,12 моля II добавляют при нагревании 0,24 моля $PCl_5$, кипятят еще 1 час, выход V 73,5%, т. кип. 73—75°. В тех же условиях из 0,11 моля III и 0,22 моля $PCl_5$ получено 70% VI, т. кип. 70,5—73°.

В. Вавер

**32535. Борорганические соединения. Сообщение 20. N-замещенные фенилдиаминобора и В-фенилборазолы.** **Михайлов Б. М., Аронович П. М.** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 9, 1123—1125

Взаимодействием $C_6H_5BCl_2$ (I) с этиламином (II), анилином (III) и диэтиламином (IV) получены соответственно $C_6H_5B(NHC_2H_5)_2$ (V), $C_6H_5B(NHC_6H_5)_2$ (VI) и $C_6H_5B(N(C_2H_5)_2)_2$ (VII). При р-ции I с II, кроме V, образуется В-трифенил-N-триэтилборазол (VIII), который может быть также получен из V. Нагревание VI приводит к гексафенилборазолу (IX). К р-ру 0,92 моля II в 60 *мл* $C_6H_6$ прибавляют за 20 мин. при т-ре от —30 до —20° 0,2 моля I в 30 *мл* $C_6H_6$, перемешивают 2 часа при ~20°, из фильтрата после удаления $C_6H_6$ отделяют VIII (3,5 *г*) и выделяют V, выход 33%, т. кип. 97—98°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5120, $d_4^{20}$ 0,924; из остатка после перегонки получено 2 *г* VIII, общий выход VIII 21%, т. пл. 205—207° (из бзл.-петр. эф.). V нагревают 2 часа при 190—210° и выделяют VIII, выход 17,3%. К смеси 0,32 моля III и 30 *мл* $C_6H_6$ прибавляют за 30 мин. при 5—25° 0,08 моля I в 15 *мл* $C_6H_6$, перемешивают 2 часа при ~20°, к остатку после отгона р-рителя из фильтрата прибавляют изопентан и выделяют VI, выход 54,7%, т. пл. 83,5—85,5° (из гексана-изопентана). 0,025 моля VI нагревают 1,5 часа при 260—270°, прибавляют 10 *мл* $C_6H_6$ и кипятят 2 часа; выход IX 31,7%, т. пл. > 360°. К р-ру 0,204 моля IV в 50 *мл* эфира прибавляют за 15 мин. при —70 до —60° 0,05 моля I в 8 *мл* эфира, перемешивают 15 мин., выход VII 14,1%, т. кип. 70—72°/0,2 *мм*. V—VII быстро гидролизуются и окисляются; VIII и IX не изменяются на воздухе.

П. Аронович

**32536. Борорганические соединения. Сообщение 21. Новые методы синтеза производных боразола.** **Михайлов Б. М., Кострома Т. В.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 9, 1125—1127

При пропускании $NH_3$ в эфирные р-ры $ArB(OC_4H_9\text{-}$*изо*$)Cl$, где $Ar = C_6H_5$ (I), $n\text{-}CH_3C_6H_4$ (II), $\alpha\text{-}C_{10}H_7$ (III), образуются соответствующие В-триарилборазолы (IV—VI) и эквимолярные кол-ва $ArB(OC_4H_9\text{-}$*изо*$)_2$ (VII—IX). По-видимому, первоначально образуются $ArB(OR)NH_2$, которые затем симметризуются до $ArB(OR)_2$ и $ArB(NH_2)_2$; циклизация последних приводит к В-арилборазолам. IV получен также обработкой $C_6H_5BCl_2$ (X) $NH_3$ в кипящем бензоле. $C_6H_5B(OC_4H_9\text{-}$*изо*$)NHC_2H_5$ и $\alpha\text{-}C_{10}H_7(OC_4H_9\text{-}$*изо*$)NHC_2H_5$ (РЖХим, 1957, 77149) при 270—300° также диспропорционируются с образованием В-трифенил-N-триэтилборазола (XI) и В-три-α-нафтил-N-триэтилборазола (XII). В описанных условиях (РЖХим, 1957, 8097) из 0,27 моля VIII и 48,6 *г* $PCl_5$ получено 87,3% II, т. кип. 113—115°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5017, $d_4^{20}$ 0,9919. В р-р 0,088 моля I в 30 *мл* эфира пропускают 1 час $NH_3$. Из фильтрата р-ритель удаляют в вакууме, из остатка выделено 2,85 *г* IV и 79% VII, т. кип. 124—125°/9 *мм*; остаток после отгонки VII промыт *изо*-$C_5H_{12}$, получен еще 1 *г* IV, общий выход 86,5%, т. пл. 181—182,5° (из смеси бзл.-*изо*-$C_5H_{12}$). В тех же условиях из 0,047 моля II получено 79,7% VIII и 83% V, т. пл. 189—190° (из бзл.-*изо*-$C_5H_{12}$), а из 0,077 моля III 84,2% IX, т. кип. 172—174°/8 *мм*, и 84,9% IV, т. пл. 185—187°. Бензольный р-р 0,0415 моля X обрабатывают $NH_3$ 30 мин. при 20° и 30 мин. при 80°, из фильтрата выделено 96% IV, т. пл. 180—182°. К эфирному р-ру 0,162 моля I при —70° добавлено 0,33 моля $C_2H_5NH_2$, из фильтрата удален эфир, остаток выдержан 3 часа при 270°, получено 79% VII, т. кип. 127—128°/11 *мм*, и 72,6% XI, т. пл. 205—206°. Аналогично из продуктов р-ции между 44 ммоля III и 88 ммоля $C_2H_5NH_2$ с нагреванием полученного промежуточного аминоэфира при 300—305° выделено 53% IX, т. кип. 174—175°/11 *мм*, и 53% XII, т. пл. 269—271°.

В. Вавер

**32537. Получение перекисей бора аутоокислением.** **Эйбрахам, Дейвис** (Preparation of boron peroxides by autoxidation. **Abraham M. H., Davies A. G.**), Chemistry and Industry, 1957, № 50, 1622—1623 (англ.)

При окислении разб. р-ра $(C_4H_9)_3B$ в циклогексане поглощается 1,2 моля $O_2$ и образуется продукт, содержащий 1,06 моля перекиси. При окислении (*трет*-$C_4H_9)_3B$ (I) $H_2O_2$ $(CH_3)_3C$-группа на 79—82% изомеризуется в *изо*-$C_4H_9$. Действием $O_2$ в очень разб. р-ре на I получена $C_4H_9B(OOC_4H_9)_2$ (II). Щел. гидролизом II получена $(CH_3)_3COOH$, выделенная в виде $(CH_3)_3COOC(C_6H_5)_3$ с т. пл. 71°. Аутоокисление ингибируется пропиламином, но не водой, что подтверждает первоначальное возникновение координационной связи

между O и B, с последующей нуклеофильной миграцией алкильной группы от B к O: $RB(OOR)_2 \rightarrow (RO)_2B(OOR)$.

С. Иоффе

32538. **Парофазное хлорирование метилсиланов.** Чэнь Яо-цзу, **Чэнь Шань-мэй, Ван Бао-жэнь** (Chen Jao-Tso, Chen San-Mei, Wang Pao-Jen), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 2, 124—129 (кит.; рез. англ.)

При фотохим. парофазном хлорировании (ФПХ) $(CH_3)_nSiCl_{4-n}$ (I) и $(CH_3)_nSi(CH_2Cl)Cl_{3-n}$ (II), не содержащих Si—Cl-связей, замещение двух атомов H на Cl происходит у различных атомов C. Силаны с Si—Cl-связью хлорируются до *гем*-дихлорсоединений, что, по-видимому, объясняется влиянием Si—Cl-связи, затрудняющей хлорирование $CH_3$-группы и способствующей дальнейшему хлорированию $CH_2Cl$-группы. Проведены следующие р-ции (указаны исходный силан, *n*, продукты р-ции, их т. кип. в °C и содержание в реакционной массе в %): **I**, 2, **II** ($n = 1$), 121—124, 56; **I**, 3, **II** ($n = 2$), 113—114, 70, $(CH_3)_2(CHCl_2)SiCl$ (**III**), 146—147, 6,3, $CH_3(CH_2Cl)_2SiCl$ (**IV**), 172—178, 2,3; **I**, 4, **II** ($n = 3$), 97—98, 34; **II**, 1, **II** ($n = 1$), 146—152, 30, $(ClCH_2)_2SiCl_2$, —, —; **II**, 2, **III**, —, 36,4, **IV**, 166—172, 3,3; **II**, 3, $(CH_3)_3SiCHCl_2$, 132—135, 27,5, $(CH_3)_2Si(CH_2Cl)_2$, 156—160, 42,1. Из хлоралканов при ФПХ получены следующие продукты (перечисляются хлоралкан, далее, как выше): $(CH_3)_3CCl$, $(CH_3)_2CClCH_2Cl$ (**V**), 103—105, 67,8; **V**, $(CH_3)_2CClCHCl_2$, 144—147; 7,9, $(CH_2Cl)_2CClCH_3$, 162—163, 35,9; $ClCH_2CCl(CH_3)CHCl_2$, 187—192, 11.

Ф. Величко

32539. **Синтез и свойства моно-, ди- и три-*п*-толилалкилсиланов. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Гу Чан-ли, Леонова Н. А.,** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 1, 107—109

К ArLi (здесь и далее Ar = *п*-$CH_3C_6H_4$) (из 94 *г* ArBr) прибавляют 54,5 *г* $(CH_3)_3SiCl$, нагревают 8 час., выделен $ArSi(CH_3)_3$ (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): 71, 190—193/756, 1,4908, 0,8651. Аналогично из 34 *г* ArBr и 38 *г* $(C_4H_9)_3Si(OC_2H_5)$ (нагревание 10 час.) получен $ArSi(C_4H_9)_3$, 73, 154—156/5, 1,4922, 0,8706. Нагреванием 10 час. $C_2H_5Li$ (из 21,8 *г* $C_2H_5Br$) и 12 *г* $ArSi(OC_2H_5)_3$ получен $ArSi(C_2H_5)_3$, 56,6, 92—93/3, 1,5025, 0,8897. Из $C_3H_7Li$ (из 44,3 *г* $C_3H_7Br$) и 23 *г* $ArSiCl_3$ (I) (нагревание 10 час.) получен $ArSi(C_3H_7)_3$, 43,2, 121—122/4, 1,4952, 0,8764; из 6,5 *г* Li, 53,8 *г* *изо*-$C_5H_{11}Br$ и 17,7 *г* I (нагревание 8 час.) — $ArSi(C_5H_{11}$-*изо*$)_3$, 41, 148—150/2, 1,4862, 0,8649. К ArLi (из 425 *г* ArBr) прибавляют 129 *г* $(CH_3)_2SiCl_2$, смесь нагревают 8 час., выделен $Ar_2Si(CH_3)_2$, 67, 128—130/2, 1,5520, 0,9700. Аналогично получены следующие $Ar_2SiR_2$ (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): $C_2H_5$, 78,6, 145—147/3, 1,5520, 0,9643; $C_3H_7$, 32,7, 179—180/4, 1,5428, 0,9382 [из $(C_3H_7)_2Si(OC_2H_5)_2$]; $C_4H_9$, 71,2 194—195/5, 1,5375, 0,9400 [из $(C_4H_9)_2SiBr_2$]. При нагревании смеси ArMgBr (из 180 *г* ArBr), *изо*-$C_4H_9MgBr$ (из 140 *г* *изо*-$C_4H_9Br$) и 85 *г* $SiCl_4$ (10 час.) получен $(Ar)_2Si(C_4H_9$-*изо*$)_2$, 16, 174—176/3, 1,5345, 0,9485. Взаимодействие *изо*-$C_5H_{11}Li$ (из 32,5 *г* *изо*-$C_5H_{11}Br$) и 20 *г* $(Ar)_2SiCl_2$ (нагревание 8 час.) приводит к $Ar_2Si(C_5H_{11}$-*изо*$)_2$, 39, 180—182/2, 1,5308, 0,9304. К $CH_3MgJ$ (из 56 *г* $CH_3J$) прибавляют 50 *г* $Ar_3SiOC_2H_5$, нагревают 10 час. при 100°, выделен $Ar_3SiCH_3$, 39,5, 197—200/4, —, —, т. пл. 91,5—92,5°. Аналогично получен $Ar_3SiC_2H_5$ (указан выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): 53, 190—192/2, 72; $Ar_3SiC_3H_7$, 33,1, 206—208/4; 54,5—55; $Ar_3SiC_4H_9$, 50,4, 214—216/4, 47,5—48; $Ar_3Si(C_4H_9$-*изо*), 43, 197—199/3, 68—69; $Ar_3Si(C_5H_{11}$-*изо*), 43,5, 205—207/3, 49—50°. Исходные $Ar_{4-n}Si(OC_2H_5)$ получены из $Si(OC_2H_5)_4$ и ArMgBr (перечисляются *n*, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): 1, 194—195/3, 50—50,5, —, —; 2, 150—152/4, —, 1,5262, 1,0148; 3, 115—117/7, —, 1,4664, 0,9832. $Ar(C_3H_7)_2SiOC_2H_5$ выделен из продуктов р-ции при синтезе $Ar_2Si(C_3H_7)_2$, 21,7, 96—100/2, 1,4897, 0,9139. $ArSi(C_4H_9$-*изо*$)_2(OC_2H_5)$ получен взаимодействием *изо*-$C_4H_9Li$ (из 45 *г* *изо*-$C_4H_9Br$) с 22 *г* $ArSi(OC_2H_5)_3$ (нагревание 10 час.), 38,8, 137—138/8, 1,4892, 0,9089.

Г. Моцарев

32540. **О некоторых закономерностях хлорирования кремнеорганических соединений. Миронов В. Ф., Пономаренко В. А.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 2, 199—206

Изучено фотохим. хлорирование (ХЛ) кремнеорганич. соединений $Cl_2$ и $SO_2Cl_2$ в описываемом приборе с непрерывным удалением монохлорпроизводных из зоны р-ции на примерах хлорирования $CH_3SiCl_3$ (I) и $(CH_3)_2SiCl_2$ (II). Действием $Cl_2$ на 300 *г* I при облучении (до т-ры 110—112° в реакторе, 22 часа) получен $ClCH_2SiCl_3$ (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$) 53, 118/743, 1,4535, 1,4441; побочно образуется $Cl_2CHSiCl_3$, —, 143,5/747, 1,4714, 1,5518. ХЛ в этих условиях 1893 *г* II (до 112°, 80 час.) получен $ClCH_2(CH_3)SiCl_2$ (**III**), 80, 121/750, 1,4495, 1,2842; побочный продукт — $Cl_2CH(CH_3)SiCl_2$ (**IV**), —, 148,5/750, 1,4700, 1,4116. При ХЛ **II** до 126° выход **III** достигает 88%, ХЛ **II** до 150° приводит к **IV**. В аналогичных условиях проведено ХЛ следующих соединений (перечисляются исходный силан, продолжительность ХЛ в часах, конечная т-ра реакционной смеси в °С, выход монохлорида в %): $(CH_3)_3SiCl$, 8, 110, 77; $C_2H_5SiCl_3$, 17, 136, 86; $C_2H_5SiHCl_2$, 58, 140, 55; $(C_2H_5)_2SiCl_2$, 51,5, 160, 76; $(C_2H_5)_3SiCl$, 23,5, 190, 81; $C_3H_7SiCl_3$, 35, 160, 89; $(CH_3)_2CHSiCl_3$, 70, 148, 80; *изо*-$C_4H_9SiCl_3$, 28, 174, 77; $Cl_3SiCH_2SiCl_3$ (**V**), 17, 208, 0; $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$ (**VI**), 22, 221, 94; $C_6H_5SiCl_3$, 42, 226, 83; $ClCH_2Si(CH_3)_3$, 20, 135, 88; $ClCH_2CH_2SiCl_3$ (**VII**), 53, 174, 92,5; $CH_3CHClSiCl_3$ (**VIII**), 18, 151, 88,5. Выходы монопроизводных при ХЛ $(C_2H_5)_4Si$, **V** и **VI** действием $SO_2Cl_2$ соответственно составляют: 50, 7 и 40%. Для выделенных в-в перечисляются т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$: $ClCH_2(CH_3)_2SiCl$, 114/752, 1,4368, 1,0862; $ClCH_2Si(CH_3)_3$, 97,3/740, 1,4180, 0,8791; $Cl_2CHSi(CH_3)_3$, 133/730, —, —; $(ClCH_2)_2Si(CH_3)_2$, 160/730, —, —; **VII**, 151,7/751, 1,4652, 1,4239; **VIII**, 136,5/747, 1,4545, 1,3912; $CH_3CHClSiHCl_2$, 115—116/760, 1,4484, 1,2614; $CH_3CHClSi(Cl)_2C_2H_5$, 41,5/9, 1,4578, 1,2017; $ClCH_2CH_2Si(Cl)_2C_2H_5$, 60,5/9,5, 1,4678, 1,2174; $CH_3CHClSiCl(C_2H_5)_2$, 79,5—80/27,5, 1,4562, 1,0406; $ClCH_2CH_2SiCl(C_2H_5)_2$, 97—97,5/27,5, 1,4639, 1,0555; $CH_3CHClSi(C_2H_5)_3$, 194,6/750, 1,4535, —; $CH_3CH_2CHClSiCl_3$, 157/740, —, —; $CH_3CHClCH_2SiCl_3$, 162/744, 1,4600, 1,3410; $Cl(CH_2)_3SiCl_3$, 178,4/750, 1,4668, 1,3590; $(CH_3)_2CClSiCl_3$, 151/750 (т. пл. 110°), —, —; $ClCH_2CH(CH_3)SiCl_3$, 164/744, 1,4670, 1,3520; $(CH_3)_2CHCHClSiCl_3$, 161—164/760, 1,4668, 1,2665; $(CH_3)_2CClCH_2SiCl_3$, 179,5/740, 1,4660, 1,3110; $ClCH_2CH(CH_3)CH_2SiCl_3$, 192/740, 1,4680, 1,3114; $Cl_3SiCHClSiCl_3$, 210,5—211,2/757, 1,4916, —; $Cl_3SiCCl_2SiCl_3$, 227,5/756, 1,5010, —; $Cl_3SiCHClCH_2SiCl_3$, 225/737, 1,4915, 1,5774; $Cl_2CHCH_2SiCl_3$, 175/740, 1,4800, 1,5201; $ClCH_2CHClSiCl_3$, 181/760, 1,4850, 1,5156; $CH_3CCl_2SiCl_3$, 151,8/745, —, —; $ClC_6H_4SiCl_3$ (**IX**) (орто-изомер), 240,5/742,5, 1,5510, 1,4629; *м*-**IX**, 230,5/738, 1,5421, 1,4384; *п*-**IX**, 232,5/745,5, 1,5418, 1,4316. ХЛ метилсиланхлоридов и $(CH_3)_4Si$ действием $Cl_2$ в описанных условиях приводит к монохлорпроизводным с более высокими выходами, чем при жидкофазном ХЛ. Ориентирующее влияние $SiCl_n$-группы ($n$ = 1—3) проявляется в уменьшении скорости ХЛ алкильной группы, связанной с Si, и в увеличении кол-ва β-хлорпроизводных с увеличением *n*. Фотохим. ХЛ $C_6H_5SiCl_3$ при 200° приводит к смеси *о*-, *м*- и *п*-**IX** в соотношении 1 : 2,5 : 1.

Г. Моцарев

32541. **Циклический кремнийуглеводород из $(CH_3)_3SiCl$. Фриц** (Ein cyclischer Silicium-Kohlenwas-

serstoff aus $(CH_3)_3SiCl$. Fritz G.), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 2, 123 (нем.)

Распад $(CH_3)_3SiCl$ при 800° приводит к ряду в-в, в том числе к кристаллич. в-ву $C_9H_{20}Cl_4Si_4$ (I), которое возгоняется в высоком вакууме. Р-ры I не восстанав-

```
H3C—Si(CH3)(Cl)—CH2
CH2Cl—Si———CH2———Si—CH2Cl  I
H3C—Si(CH3)(Cl)—CH2
```

ливают $AgNO_3$ и не выделяют $H_2$ при обработке их щелочами. Из 4 атомов Cl в I только 2 гидролизуются в водно-спирт. среде. I приписано циклич. строение. Г. Моцарев

**32542. Органические соединения циркония. Часть I. Реакция хлорокиси циркония с миндальной кислотой. Часть II. Реакции хлорокиси циркония с миндально-кислым натрием. Капур, Мехротра** (Organic compounds of zirconium. Part I. Reaction of zirconyl chloride with mandelic acid. Part II. Reactions of zirconyl chloride with sodium mandelate. Kapoor R. N., Mehrotra R. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 7, B300—B303, B304—B306 (англ.)

*I*. Кондуктометрически показано, что при постепенном прибавлении 0,05 *M* миндальной к-ты (I) к 0,05 *M* $ZrOCl_2$ (II) сначала образуется растворимый $ZrO(C_8H_7O_3)_2$ (III), с избытком I дающий нерастворимый $Zr(C_8H_7O_3)_4$ (IV). При нагревании смеси конц. р-ров I и II III гидролизуется до $Zr(OH)O(C_8H_7O_3)$ (V). В присутствии HCl при общей ее конц-ии 0,4 *M* выделяется III; в 2,4 н. р-ре с избытком I осаждается IV. Образование V связано с гидролизом II до ZrO(OH)Cl (VI), степень гидролиза II в 0,05 *M* р-ре достигает 75%. В присутствии HCl вместо VI образуется $Zr^{+4}$, дающий IV.

*II*. При постепенном прибавлении 0,5 *M* Na-соли I к 0,05 *M* II вначале осаждается V, переходящий затем в III с выделением NaOH, который растворяет III по схеме Файгля (Feigel F., Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, 1949, № 4, 213—215). Твердые IV и V также растворяются в р-рах NaOH при нагревании. Ф. Величко

**32543. Новый метод синтеза диэфиров ортофосфорной кислоты. Шабрие, Мохаммед Селим** (Nouvelle méthode de préparation des diesters de l'acide orthophosphorique. Chabrier Pierre, Mohammed Selim), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 22, 2730—2732 (франц.)

$CH_3OPO(OR)_2$ (I) с $(CH_3)_3N$ на холоду в $C_6H_6$, ацетоне или спирте дают соли $(CH_3)_4NPO(OR)_2$ (II), которые в водн. или водно-спирт. р-ре на кислых ионообменных смолах превращаются в $HPO(OR)_2$ (III). С увеличением мол. веса R р-ция затрудняется. Соли III образуются р-цией II с солями Pb. Исходные I получены с хорошим выходом взаимодействием $CH_3OPOCl_2$ с RONa или с ROH в присутствии $C_5H_5N$. Синтезированы следующие II (указаны R, т. пл. в °C): $CH_3$, 215; $C_2H_5$, 170; $C_3H_7$, 132; *изо*-$C_3H_7$, 128; *н*-$C_5H_{11}$, 212; *н*-$C_8H_{17}$, 173; *н*-$C_{10}H_{21}$, 212; $C_6H_5$, 210; $C_6H_5CH_2$, 185. Ф. Величко

**32544. Синтез замещенных амидов фосфорной кислоты. Ли Ши-э, Чжан Чжи-пин** (Li Si-oh, Chang Chi-Ping), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, **23**, № 2, 99—104 (кит.; рез. англ.)

Кипячением 3 часа 1 моля $RNHPOCl_2$ (I) (из $RNH_2 \cdot HCl$ и $POCl_3$) с 2 молями безводн. HCOOH (II) в абс. р-рителе синтезирован ряд $RNHPO(OH)_2$ (III) для изучения их ферментативных свойств. Ниже даны R, выход в % и т. пл. в °C для I и III соответственно: $C_6H_5$, 80, 93—94, 80, 276—277; *n*-$ClC_6H_4$, 80, 107—108, 83, 259; *n*-$NO_2C_6H_4$, 81, 155—156, —, —; *n*-$NH_2SO_2C_6H_4$, 98, 230—231, 41, 233—242; *n*-$CH_3C_6H_4$, 94, 108—111, 90, 250—252; *o*-$CH_3OC_6H_4$, 83, —, 99, 130; $C_6H_5CH_2$, 85, —, 70, 165—170; α-$C_{10}H_7$, 90, —, 94, 230—235; *n*-$HOOCC_6H_4$, 85, 240—241, —, 239. III (R = *n*-$HOOCC_6H_4$) получен взаимодействием 5 ммолей *n*-$ClOCC_6H_4NHPCl_2$ (IV) (т. кип. 165—168°) и 15 ммолей II, выход 1 *г*; р-ция I с II в этом случае не проходит, так же как р-ция I (R = *n*-$NO_2C_6H_4$) с II. IV синтезирован с выходом 82% действием $PCl_5$ на *n*-$HOOCC_6H_4NH_2 \cdot HCl$. Ф. Величко

**32545. Ступенчатое алкоксилирование фенилового эфира дихлорфосфорной кислоты. Матисон, Расселл** (The stepwise alkoxylation of phenyl phosphorodichloridate. Mathieson D. W., Russell D. W.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, 9, № 9, 612—621 (англ.)

При взаимодействии $C_6H_5OPOCl_2$ (I) с 1 *экв* ROH и пиридина (II) в петр. эфире при 5° образуются $C_6H_5OPOCl(OR)$ (III). Р-ция I с 2 *экв* ROH и II в ацетонитриле при 5° приводит к $C_6H_5OPO(OR)_2$. Получить смешанные диалкилфенилфосфаты из III и ROH не удалось. Гидролизом III или кипячением с анилином в $CHCl_3$ III превращены в следующие в-ва (перечислены выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{22}D$, $d_4^{22}$): $C_6H_5OP(O)OC_{11}H_{23}(NHC_6H_5)$, 59, —, —, —, т. пл. 51—51,5°; $C_6H_5OP(O)OC_4H_9(\beta\text{-}NHC_{10}H_7)$, 59, —, —, —, т. пл. 93—93,5°; $C_6H_5OP(O)OCH_3(NHC_6H_5)$, 36, — —, —, т. пл. 77—77,5°; $C_6H_5OP(O)OC_4H_9(OC_4H_9)$, 58, 125/0,1, 1,4740, 1,079; $C_6H_5OP(O)OC_5H_{11}(OC_5H_{11})$, 48, 135/0,05, 1,4715, 1,053; $HOP(O)OC_{11}H_{23}(OC_{11}H_{23})$, 72, —, —, —, т. пл. 53,5—54°; $Pb[OPO(OCH_3)_2]_2$, 15, —, —, —, т. пл. 141—142°; $C_6H_5OP(O)OC_{11}H_{23}(OC_{11}H_{23})$, 73, —, 1,4691, (17,5°), 0,979. Получены следующие неочищ. в-ва (указан выход в %): $C_6H_3OP(O)(OC_{11}H_{23})Cl$, —; $C_6H_5OP(O)(OC_4H_9)Cl$, —; $C_6H_5OP(O)(OCH_3)Cl$, —; $C_6H_5OP(O)(OC_{11}H_{23})OH$, 98; $C_6H_5OP(O)(OC_4H_9)OH$, 77; $C_6H_5OP(O)(OCH_3)OH$, —; $HOP(O)(OC_4H_9)_2$, 84; $C_6H_5OP(O)(OCH_3)_2$, т. кип. 92,5/0,1 *мм*; $HOP(O)(OCH_3)_2$, 98; $[C_6H_5OP(O)(OC_{11}H_{23})O]_2Ba$, 66; $C_6H_5OP(O)(OC_4H_9)OAg$, 59; $[C_6H_5OP(O)(OCH_3)O]_2Ba$, 43. Приведены кривые скорости взаимодействия I с ROH. Ф. Величко

**32546. Органические фосфаты. I. Синтез циклических 1,2-диолфосфатов. II. Изучение гидролиза некоторых циклических фосфатов. Укита, Нагасава, Ириэ** (Organic phosphates. I. Synthesis of 1,2-diol cyclic phosphates. II. Studies on hydrolysis of several cyclic phoshpates. Ukita Tyunosin, Nagasawa Kinzo, Irie Nasachika), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 2, 121—126, 127—132 (англ.)

*I*. Для сопоставления хим. и ферментативных свойств получены OCHRCHR′OP(O)OH (I) (циклич.), где R = $CH_2OH$, R′ = H (II); R = $CH_3$, R′ = H (III); R = R′ = H (IV) и R = R′ = $CH_3$ (V), выделенные в виде Ва-солей. I синтезированы дегидратацией $RCH(OH)CHR'OPO(OH)_2$ (VI) при помощи дициклогексилкарбодиимида (VII) или $(CF_3CO)_2O$, или же взаимодействием 1,2-диола с $POCl_3$ в пиридине. Определены значения $R_f$ для полученных в-в при хроматографировании на бумаге. 4,5 *г* глицерофосфата растворяют в 50 *мл* $CH_3CN$ и 5 *мл* пиридина, добавляют 5,5 *г* VII, через 48 час. разбавляют водой до 100 *мл*, отделяют дициклогексилмочевину, к фильтрату добавляют $Ba(OH)_2$ до pH 9 и центрифугируют, насыщают $CO_2$, центрифугируют и упаривают фильтрат в вакууме ниже 30°, получено 1,45 *г* белого порошка, из которого после хроматографирования выделена Ва-соль II (перекрист. из разб. спирта). Смесь 2 *г* 1,2-эпоксипропана, 12 *г* $K_2HPO_4$ и 50 *мл* воды нагревают 10 час. при 110—120°, после нейтр-ции $Ba(OH)_2$ и удаления его избытка действием $CO_2$ упаривают в вакууме при 50—60°, и

фильтрату прибавляют 5 объемов спирта, к выделившемуся белому порошку добавляют 100 *мл* воды и 20 *мл* ионообменной смолы и нагревают 75 мин. при 100°, получена **VI** (R = $CH_3$, R = H) (**VIa**), полученную также в виде циклогексиламиновой соли (ЦС), т. пл. полугидрата 169—172° (разл.; из водн. ацетона) из смеси 2,27 *г* $Ag_3PO_4$ в 15 *мл* эфира, 1 *мл* 90%-ной $H_3PO_4$ и 2 *г* 1-йодпропанола-2 в 20 *мл* эфира. К смеси 1 моля **VIa**, 8 *мл* $CH_3CN$, 2,5 *мл* пиридина и 0,1 *мл* воды добавляют р-р 1,1 моля **VII** в 5 *мл* $CH_3CN$, через 1 час (~ 20°) после отделения **VIa** растворяют в 25 *мл* *изо*-$C_3H_7OH$ и насыщают $NH_3$, полученную аммонийную соль **III** превращают в Ва-соль **III**, выход 54%. **III** получают также из 1 моля пропандиола-1,2 в 60 *мл* пиридина добавлением (—20°, 20 мин.) 1 моля $POCl_3$ в 90 *мл* пиридина, перемешивают 1 час, через 30 мин. (~ 20°) фильтрат упаривают в вакууме при 50—60°, добавляют суспензию 30 *г* $Ag_2O$ в 200 *мл* охлажд. воды, фильтруют и экстрагируют фильтрат эфиром, полученную смесь пиридиновых солей **III**, **VIa** и $CH_3CH(OPO_3H_2)CH_2OH$ (**VIб**) разделяют, пропуская $NH_3$ через р-р в 200 *мл* *изо*-$C_3H_7OH$; растворимую $NH_4$-соль **III** (выход 57%) превращают в Ва-соль **III**, нерастворимую смесь $NH_4$-солей **VIa** и **VIб** превращают в смесь Ва-солей, которые разделяют через ЦС. Из 2,2 *г* $C_5H_5N{\cdot}HOCH_2CH_2OPO_3H_2$ в 65 *мл* $CH_3CN$ и 1 *мл* воды при действии 1,6 *г* **VI** в 5 *мл* $CH_3CN$ и последующей обработке $Ba(OH)_2$ получено 500 *мг* Ва-соли **IV**. Из 0,1 моля бутандиола-2,3 в 60 *мл* пиридина и 0,1 моля $POCl_3$ в 60 *мл* пиридина (1 час, —15°; 1 час, ~ 20°) получена действием $NH_3$ растворимая в *изо*-$C_3H_7OH$ $NH_4$-соль **V**, которую превращают в Ва-соль **V**; из нерастворимой в *изо*-$C_3H_7OH$ $NH_4$-соли получена $CH_3CH(OH)CH(CH_3)$-$OPO_3Ba$, превращенная в ЦС, т. пл. 217—219°.

*II.* Изучен кислотный (КГ) и щел. (ЩГ) гидролиз **II**—**III** и определена устойчивость к гидролизу при различных pH при 30° **II**—**V**. Продукты гидролиза определялись окислением $KJO_4$ и хроматографией на бумаге. При КГ (0,1 н. HCl, 37°) и ЩГ (0,1 н. NaOH, 37°) **II** уже через 1 час исчезает и образуется смесь α-(**VIII**) и β-(**IX**)-глицерофосфатов. В случае КГ содержание **VIII** возрастает с увеличением продолжительности гидролиза и достигает через 96 час. постоянного значения 80%. При этом происходит миграция фосфорильной группы с превращением **IX** в **VIII**, по-видимому, через промежуточный $\overline{OCH(CH_2OH)CH_2OP}(OH)_2$ (циклич.). В случае ЩГ образуются ~45% **VIII** и ~55% **IX**, соотношение которых не меняется со временем, что указывает на отсутствие миграции фосфорильной группы. Сделан вывод, что **VIII**, образующийся наряду с **IX** при ЩГ глицерофосфорилхолина (**X**), возникает из **IX**, а не из α- или β-**X**. Как при КГ, так и при ЩГ **III** образуется только α-1,2-пропандиолфосфат, не превращающийся β-изомер (150 час., 37°). При pH 3,5—9,5 **II**—**V** при 30° не гидролизуются. При pH 2,5 (8 час.) происходит постепенный гидролиз. В присутствии 0,1 н. NaOH **II**—**III** полностью разлагаются за 48 час., **IV** за 24 часа, **V** более устойчив и разлагается за 24—72 часа на 50%. С. Иоффе

32547. **Синтезы диглицеромонофосфорных кислот реакцией 2-глицерофосфата с 1-эпихлоргидрином или 1- и 2-монохлоргидрином. Стокс, Вандендриссе** (The synthesis of diglyceromonophosphoric acids by the reaction of 2-glycerophosphate with 1-epichlorohydrin or 1-and 2-monochlorohydrin. Stockx J., Vandendriessche L.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 11—12, 928—936 (англ.; рез. франц.)

Исследована р-ция ди-Na-соли 2-глицерофосфорной к-ты с 1-эпихлоргидрином, 1- и 2-монохлоргидрином в этиленгликоле. Подробно разработан метод выделения продуктов р-ции. Хроматографированием, окислением $HJO_4$ вымытых фракций и колич. определением неорганич. P показано, что во всех случаях образуется главным образом моно-Na-соль 1,2′-диглицеромонофосфорной к-ты наряду с 2—4% 1,1′-изомера и, возможно, незначительным кол-вом 2,2′-изомера. Обсуждается возможность образования последних путем изомеризации 1,2′-продукта через стадию циклич. триэфира (см. также РЖХим, 1957, 51430). Я. Нехлин

32548. **Новый метод получения эфиров фосфорной кислоты. Окисление эфиров фосфористой кислоты. Димрот, Плох** (Eine neue Darstellungsmethode für Ester der Phosphorsäure. Oxydation von Estern der phosphorigen Säure. Dimroth Karl, Ploch Rudolf), Chem. Ber., 1957, 90, № 5, 801—814 (нем.)

Окислением $(RO)_3P$ (**Iа**—**в**, здесь и далее **а** R = $ClC_2H_4$, **б** R = $C_2H_5$, **в** R = $C_2H_4OCH_2C_6H_5$), $(RO)_2POH$ (**II**) и $ROP(OH)_2$ (**III**) водн. р-ром $KMnO_4$ получены соответственно $(RO)_3PO$ (**IV**), $(RO)_2P(O)OH$ (**V**) и $ROP(O)(OH)_2$ (**VI**). **II** и **III** получены гидролизом **I**. При окислении $\overline{OC_2H_4OP}OR$ (циклич.) (**VII**) образуются $(RO)(OH)P(O)(OC_2H_4OH)$ (**VIII**). Гидролизом **VII** (R = H) получен $HOC_2H_4OP(OH)_2$ (**IX**). К р-ру 5 *г* **Iа** в 60 *мл* эфира добавляют р-р 2,5 *г* $KMnO_4$ в 100 *мл* воды, через 20 мин. (~ 20°) р-ритель удаляют в вакууме, выход **IVа** 43%, $n^{20}D$ 1,4655. 15 *г* **Iб** окисляют 9,45 *г* $KMnO_4$ в 50 *мл* воды (20°, 45 мин.), выход **IVб** 10,9%. **Iв** получен из 92 *мл* $HOC_2H_4OCH_2C_6H_5$, 48 *мл* $C_5H_5N$ и 16 *мл* $PCl_3$ в 160 *мл* эфира, выход 10 *г*, т. кип. 195°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5360. Окислением 5 *г* **Iв** 1,69 *г* $KMnO_4$ (нагревание 35 мин. при 180°/15 *мм*) получен **IVв**. **IIа** получен р-цией 2,5 *г* **Iа** в 10 *мл* диоксана с 30 *мл* 0,1 н. $H_2SO_4$, через 50 мин. при охлаждении льдом с солью добавляют 1,64 *г* $KMnO_4$, **Vа** выделяют в виде $Fe^{3+}$-соли, выход 80%. Р-р 3,32 *г* **Iб** в 20 *мл* диоксана при 0° размешивают 2 часа с 20 *мл* 0,1 н. $H_2SO_4$ и далее 1 час при —10° с 2,35 *г* $KMnO_4$, **Vб** выделен в виде Al-соли. Аналогично получена $Fe^{3+}$-соль **Vв**. Приведены данные о титровании **Iа** 0,1 н. NaOH (образуется смесь **IIа** и **IIIа**). Изучен гидролиз $ClCH_2CH_2OH$ (**X**) в 0,1 н. NaOH с образованием окиси этилена (при 65° проходит на 100% за 5 мин.). За 18 час. при 20° в 0,1 н. NaOH **Iа** гидролизуются до **IIIа** и **X**. **Iа** с избытком 1 н. NaOH (12 час., 80—90°) гидролизуется с образованием 3 *экв* $Cl^-$ и поглощением 5 молей NaOH. Р-р 40 *г* **Iа** в 75 *мл* воды размешивают 25 мин. при 45° с 3 каплями $H_2SO_4$ и добавляют 40 *мл* 20%-ного р-ра $FeCl_3$, выход Fe-соли **IIIа** 75%, из которой действием р-ра $NH_3$ получена $NH_4$-соль **IIIа**, выход 83%. Из $NH_4$-соли **IIIа** и 0,1 н. NaOH получена Na-соль **IIIа**. Аналогично получены $Fe^{3+}$-, $NH_4$- и Na-соль **IIIб**. К р-ру 10 *г* $NH_4$-соли **IIIа** в 70 *мл* воды добавляют р-р 3,5 *г* KOH в 50 *мл* воды, нагревают 20 мин. при 50°, добавляют р-р 6,5 *г* $KMnO_4$, после добавления р-ра 1,2 *г* KOH в 30 *мл* воды $MnO_2$ отделяют центрифугированием, выход гигроскопичной ди-K-соли **VIа** колич. Аналогично получена ди-K-соль **VIб** из $NH_4$-соли **IIIб**. **VII** (R = H) получен из 3,2 *г* $\overline{OCH_2CH_2OP}Cl$ (циклич.) (**XI**) и 0,45 *мл* воды в диоксане. Р-р 1,82 *г* **VII** (R = H) в 30 *мл* воды нагревают 30 мин. при 45° и выделяют **IX** в виде Ва-соли (с 2 молями воды). 2 *г* **VII** (R = H) нейтрализуют 1,04 *г* KOH в 40 *мл* воды и добавляют р-р 1,96 *г* $KMnO_4$ в 70 *мл* воды при —10° (1,5 часа), добавляют 0,35 *г* KOH в 10 *мл* воды и выделяют ди-K-соль **VIII** (R = H). **VII** (R = $CH_2CH_2Cl$) получен из 12,65 *г* **XI** и 8,05 *г* **X** в диоксане (р-ритель удаляют в вакууме). **VIII** (R = $CH_2CH_2Cl$) и **VIII** (R = $CH_2CH_2OH$) выделены в виде K-соли, **VIIIб** в виде Fe-соли. Для **VII** (R = $CH_2CH_2OH$) т. кип. 134—136°/12 *мм*. В. Гиляров

32549. **Реакции эфиров тиофосфорной кислоты с галоидами. Стерлинг** (The reactions of phosphoro-

thiolates with halogens. Stirling C. J. M.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3597—3604 (англ.)

$(C_2H_5O)_2POSR$ (Ia, б; здесь и далее **а** $R = C_2H_5$, **б** $R = C_6H_5CH_2$) в водн. суспензии при 0—5° энергично реагируют с $Cl_2$ или $Br_2$ с образованием $(C_2H_5O)_2POOH$ (S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 153—154°), $RSO_2X$ (выделены $C_2H_5SO_2Br$, т. кип. 81—83°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,5005; $C_2H_5SO_2Cl$, т. кип. 76—79°/22 *мм*, $n^{25}D$ 1,4472; *п*-толуидид, т. пл. 79—80°; $C_6H_5CH_2SO_2Cl$ (II), т. пл. 93°, и $C_6H_5CH_2SO_2Br$, т. пл. 78,5°) и RX. При недостатке $Cl_2$ образуются $RSO_2H$ (III), превращенные в сульфоны $C_6H_5SO_2R$ (IVa, б). Из **Iб** получен также $C_6H_5CH_2SSO_2CH_2C_6H_5$ (V), т. пл. 107°; действием анилина и насыщ. р-ра $NaHCO_3$ переведенный в $C_6H_5CH_2SO_2NHC_6H_5$, т. пл. 103°. При частичном хлорировании **Iб** в смеси с *п*-$ClC_6H_4CH_2SO_2H$ (VI) в тех же условиях получен *п*-$ClC_6H_4CH_2SO_2CH_2C_6H_5$ (VII). $C_6H_5COSCH_2C_6H_5$ (VIII) образует при действии $Cl_2$ дибензилдисульфид (IX), **IIIб** и **V**. Действием $Cl_2$ на IX в воде получен **V**. Галоидирование **IIIб** приводит к смеси $C_6H_5CH_2X$ (X) и $C_6H_5CH_2SO_2X$, которые нестойки и разлагаются с выделением X. Действием водн. р-ра $Na_2SO_3$ на II получена **IIIб**, выход 45%, т. пл. 59—60,5°; **IVб**, т. пл. 150°; **IVa**, т. пл. 84°. Аналогично синтезирована **VI**, т. пл. 104° (из эф.). **IIIб** не разлагается при нагревании в воде (100°, 30 мин.). Действием 2 молей $Cl_2$ или $Br_2$ на 1 моль **Iб** в $CCl_4$ при 20° получены RSX, идентифицированные по продуктам присоединения к этилену или циклогексену (после окисления выделены $C_6H_5CH_2SO_2CH_2CH_2Cl$, т. пл. 97°, и бензил-2-хлорциклогексилсульфон, т. пл. 108—109°). С избытком $Cl_2$ в отсутствие воды из I образуются $RSCl_3$. В аналогичных условиях из V образуется смесь II и $C_6H_3CH_2SCl$ (XI). Действием 2 *экв* $Cl_2$ в $CCl_4$ на VIII получены с последующим пропусканием этилена $C_6H_5COCl$ и $C_6H_5CH_2SCH_2CH_2Cl$, т. кип. 148—153°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,5712; N-*п*-толуолсульфонилсульфидимин, т. пл. 134°. К 55,2 *г* $(C_2H_5O)_2PHO$ прибавляют р-р $C_2H_5ONa$ (из 9,2 *г* Na и 300 *мл* спирта), затем 12,8 *г* S при охлаждении и, наконец, 44 *г* $C_2H_5Br$, кипятят 2 часа, перегонкой фильтрата выделено 44 *г* **Ia**, т. кип. 78,5—79°/1,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4570. Аналогично получен **Iб**, т. кип. 130°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5229. *п*-$ClC_6H_4CH_2SO_2Cl$, т. пл. 93—94°, синтезирован действием $Cl_2$ на водн. р-р хлоргидрата S-*п*-хлорбензилтиурония. К 1,1 *г* $SO_2Cl_2$ в 30 *мл* $CCl_4$ прибавляют по каплям при —30° 2 *г* **IX** в 20 *мл* $CCl_4$, нагревают до 20°, прибавляют 2 *г* **VI** и затем 25 *мл* воды, из органич. слоя выделен *п*-$ClC_6H_4CH_2SO_2SCH_2C_6H_5$, т. пл. 118° (из сп.). К р-ру **XI** (из 20 *г* **IX**) в 150 *мл* $CCl_4$ прибавляют 18 *г* **IIIб** в 150 *мл* $CCl_4$, перемешивают в вакууме, получено 30 *г* **V**. К 40 *г* $C_2H_5SH$ и 40 *г* $C_6H_5CH_2SH$ в 300 *мл* $CCl_4$ прибавляют при 0° избыток 10%-ного р-ра $Br_2$ в $CCl_4$, получено 17 *г* $C_6H_5CH_2SSC_2H_5$, т. кип. 75°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5820. Ф. Величко

**32550. Получение и токсичность некоторых алкилтиопирофосфатов. Мак-Айвор, Мак-Карти, Грант** (Preparation and toxicity of some alkyl thiopyrophosphates. McIvor R. A., McCathy G. D., Grant G. A.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 12, 1819—1832 (англ.)

Проведены и исследованы различные методы получения тетраалкилтиопирофосфатов $(RO)_2P(O)OP(S)(OR')_2$ (I). Из $(RO)_2P(O)H$ (II) в $C_5H_5N$ с $S_2Cl_2$ (т-ра < 5°) получить I ($R = C_2H_5$) не удалось (разлагается при перегонке) (РЖХим, патентный сб. 1, 1958, 100517). Из $(RO)_2POCl$ (III), $C_5H_5N$ и $H_2S$ получают I только при $R = R' = C_2H_5$ или *н*-$C_3H_7$ (РЖХим, 1954, 37700). Из $(RO)_2PSOH$ (IV) и III с $(C_2H_5)_3N$ получают неочищ. I с содержанием I 90—95% (лучший метод, А) (РЖХим, 1955, 26260). Из $(RO)_2PSCl$ (V) и $(RO)_2POONa$ (VI) (с небольшим кол-вом $C_5H_5N$) или из IV и $C_6H_{11}N{=}C{=}NC_6H_{11}$ (VII) чистого I получить не удалось. При нагревании $(C_2H_5O)_2P(O)SCN$ с Na-солью **IV** ($R = C_2H_5$) получают вместо **I** $(C_2H_5O)_3PO$ и NaSCN. При нагревании $(C_2H_5O)_2POOH$ и $(C_2H_5O)_3PS$ получить I не удалось. Следы к-т или солей (напр., $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$) вызывают разложение I при т-ре > 80°. Рассмотрены возможные продукты разложения. Все I имеют в ИК-спектре поглощения связей P=O (1290 *см*$^{-1}$), P—O—P (950 *см*$^{-1}$). P=S (770—835 *см*$^{-1}$) (подробно о спектрах см. РЖХим, 1957, 36847) $(C_2H_5S)_3PO$ (VIII) и $(C_2H_5S)_3PS$ (IX) получают из $C_2H_5SNa$ и $POCl_3$ или $PSCl_3$. **IX** при т-ре 120—130° отщепляет S, давая $(C_2H_5S)_3P$ (X). Описано получение (*изо*-$C_3H_7O$)$[P(S)(CH_3)O]_2P(S)(CH_3)(OC_3H_7$-*изо*) (XI). Попытки получить в-ва со связью P—S—P из $(RO)_2PSSH$ (XII) ($R = C_2H_5$) и **VII**, Na-соли **XII** и **V** или III (R везде $C_2H_5$) оказались неудачными (при перегонке в 2 последних случаях выделен только $(C_2H_5O)_2(C_2H_5S)PS$ (XIII)). Остаток при перегонке не обнаруживает поглощения, характерного для связи P—S—P. Токсичность I оказалась ниже описанной в литературе (РЖХим, 1954, 37700). Перечисляются для I R, R', выход неочищ. I по методу А, $LD_{50}$ в *мг/кг* для мышей при введении внутрибрюшинном (ВБ), внутримускульном и внутривенном: $CH_3$, $CH_3$, 85. 1,4, —, —; $CH_3$, $C_2H_5$, 72, 1,0, —, —; $C_2H_5$, $CH_3$, 66, 1,8, —, —; $C_2H_5$, $C_2H_5$, 100, 0,94, 0,5, 0,3; *н*-$C_3H_7$, *н*-$C_3H_7$, 94 (в расчете на $PCl_3$), 7,93, 4,41, 3,25; *изо*-$C_3H_7$, *изо*-$C_3H_7$, 72 (в расчете на $PCl_3$), 25, —, —; *н*-$C_4H_9$, *н*-$C_4H_9$, 91, 60, —, —. II получают при прибавлении 0,5 моля $PCl_3$ в равном объеме $C_6H_6$ к 1,5 моля спирта в 150 *мл* $C_6H_6$ при т-ре < 10°. Для получения **III** к реакционной смеси добавляют 0,5 моля $SO_2Cl_2$ (т-ра < 10°). Перечисляются для II и III R и выходы в %: $CH_3$, 87, 100; $C_2H_5$, 83, 95; *н*-$C_3H_7$, 93, 96; *изо*-$C_3H_7$, 87, 100; *н*-$C_4H_9$, 86, 94. К смеси 0,5 моля II ($R = C_2H_5$) и 0,5 моля S в сухом эфире добавляют 0,5 моля $(C_2H_5)_3N$, нагревают смесь до растворения S и подкисляют конц. HCl (к-той). Из эфирного р-ра выделяют неочищ. **IV** ($R = C_2H_5$), выход 100%, $n^{25}D$ 1,4678. При получении **XII** по описанному методу (Fletcher J. H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2461) после добавления спирта $C_6H_6$ удаляют, добавляют р-р соды при т-ре ~ 20° в атмосфере $N_2$ и экстрагируют эфиром. Из эфирного р-ра выделяют XIII и $(C_2H_5O)_2P(S)SP(S)(OC_2H_5)SP(S)(OC_2H_5)_2$, т. пл. 47°. **VI** ($R = CH_3$ и $C_2H_5$) получают из 1 моля $(RO)_3PO$ и 1 моля NaOH в 80%-ном спирте (3—4 часа). Воду и спирт удаляют в вакууме, добавляют 150 *мл* $C_6H_6$, суспензию упаривают и промывают эфиром, выход колич. **VI** ($R =$ *н*-$C_3H_7$, *изо*-$C_3H_7$ и *н*-$C_4H_9$) получают при нагревании III с водой до растворения III. Р-р упаривают для удаления HCl и нейтрализуют 0,1 н. NaOH до pH 9. **IV** — очень гигроскопична. К смеси 0,25 моля II и 0,25 моля S в эфире добавляют по каплям 0,25 моля $(C_2H_5)_3N$ и 0,25 моля III, осадок отделяют, упаривают в вакууме и продукт очищают или хроматографией на бумаге или пропусканием р-ра в $CHCl_3$ через колонку с $Al_2O_3$. I очищают мол. перегонкой. К 9,42 *г* **V** добавляют 8,8 *г* **VI** (R — везде $C_2H_5$) и 5 капель $C_5H_5N$ и перемешивают 17,5 час. Выход продукта 80% (т-ра перегонки < 75°, $LD_{50}$ 1 *мг/кг* для мышей ВБ), который по данным хроматографич. анализа состоит из $[(C_2H_5O)_2PO]_2O$ (25%), I ($R = R' = C_2H_5$) (62%) и $[(RO)_2PS]_2$ (XIV) ($R = C_2H_5$) (13%). При высших R увеличивается выход **XIV**. При добавлении 0,1 моля $POCl_3$ к $C_2H_5SNa$ (из 0,3 моля $C_2H_5SH$ и 0,3 моля Na) получают VIII, выход 75%, т. кип. 124,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5664. Выход **IX** 61%; при перегонке получают X. К р-ру $CH_3P(O)(OC_3H_7$-*изо*$)Cl$ в $C_6H_6$ с примесью $CH_3PSCl_2$ добавляют смесь $C_5H_5N$ и воду. Осадок отделяют, р-ритель удаляют, остаток растворяют в $C_6H_6$ и промывают водой. Для **XI** т. кип. 170°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5244. В. Гиляров

32551. **Исследования в ряду производных алкилфосфинистых и диалкилфосфиновых кислот. V. Эфиры и амиды диалкилфосфиновых кислот и их биологическая активность. Разумов А. И., Мухачева О. А., Заиконникова И. В., VI. Галоидоангидриды и алкилированные амиды алкилалкоксифосфиновых кислот. Разумов А. И., Мухачева О. А., Маркович Е. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 754—757; № 9, 2389—2394

См. РЖХим, 1957, 26894.

32552. **О смешанных эфирах** *трет*-**(1,1,1-трихлор)-бутил-1-трихлорметилциклогексил-1-фосфористой кислоты. II. Абрамов В. С., Хайруллин В. К.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1365—1369

В продолжение изучения р-ций диалкилхлорфосфитов (RO)(R′O)PCl (I) (R и R′ — третичные радикалы) со спиртами (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 11374) из I [здесь и далее $R = (CH_3)_2C(CCl_3)$, $R' = \overline{C(CCl_3)(CH_2)_4CH_2}$] получены смешанные эфиры $(RO)(R'O)(R''O)P$ (II). Для II перечисляются R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С (перекрист. из эфира), $n^{20}D$, $d_4^{20}$: $CH_3$, 74,8, 181—182,5/2, 58—60, 1,5316, 1,4540; $C_2H_5$, 85,1, —, 86—87,5, —, —; *н*-$C_3H_7$, 76,5, 190—192/3, 44—46, 1,5235, 1,3940; *н*-$C_4H_9$, 76,0, 192—194/1, —, 1,5200, 1,3674; *изо*-$C_4H_9$, 62,0, 189—191/2, —, 1,5230, 1,3742. I получен из $ROPCl_2$ (III) и R′OH или $R'OPCl_2$ (IV) и ROH в присутствии $C_5H_5N$. Из II получены комплексы с CuCl (1 : 1). Перечисляются для комплексов R″, т. пл. в °С, соотношения $CHCl_3$ и $CH_3OH$ при перекристаллизации: $CH_3$, 143—144,5, 1 : 5; $C_2H_5$, 159—160, 1 : 3; $C_3H_7$, 151, 1 : 4; $C_4H_9$, 138—139, 1 : 3; *изо*-$C_4H_9$, 161—163, 1 : 10. При р-ции I с *изо*-$C_3H_7OH$ образуется (RO)(R′O)P(O)H (V), с фенолом I не реагирует. При р-ции I с $C_6H_{11}OH$ или *трет*-$C_4H_9OH$ выделить индивидуальных продуктов не удалось. К смеси 41,2 *г* $PCl_3$, 65,3 *г* R′OH в 250 *мл* эфира добавляют 23,7 *г* $C_5H_5N$ при 8° и смесь перемешивают 2 часа при 20°, выход IV 72%, т. кип. 129—130°/1 *мм*, т. пл. 55—56°, $n^{20}D$ 1,5528, $d_4^{20}$ 1,5091. 158 *г* III, 126 *г* R′OH и 53,2 *г* $C_5H_5N$ в 500 *мл* эфира нагревают 4 часа, выход I 58,5%, т. кип. 181—182/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5422, $d_4^{20}$ 1,5046. При р-ции III с 2 молями R′OH в тех же условиях получить $ROP(OR')_2$ не удалось, выход I 75%. К смеси 31,85 *г* IV, 17,75, *г* ROH в 100 *мл* диоксана добавляют по каплям 7,9 *г* $C_5H_5N$ и нагревают до 70—90° 3 часа, выход I 30,5%. При омылении I водой образуется V, выход 95%, т. пл. 67—69° (из $C_6H_{12}$). Для получения II к р-ру 0,05 моля R″OH и 0,05 моля $C_5H_5N$ в 150—200 *мл* эфира добавляют 0,05 моля I в 30—50 *мл* эфира при т-ре < 5°, через 1—2 часа смесь кипятят 30 мин.

В. Гиляров

32553. **Исследования в области полициклических соединений. XIV. О синтезе антрахинон-1-арсоновой и -1-фосфоновой кислот по диазометоду. Лукин А. М., Петрова Г. С.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2171—2174

Для выяснения значения стойкости солей диазония и природы аниона в них при их применении в качестве исходных продуктов для синтеза изучены выходы ArAsO(OH) (I) (Ar здесь и далее α-антрахинонил) и $ArP(O)(OH)_2$ (II) из одинаково стойких $ArN_2X$ (III), где $X = HSO_4$, Cl, $BF_4$. Приведены выходы в % для I и II соответственно: 65, 17,5, 23; 6,6, 9,9, 60. Получены Na- и $NH_4$-соли II. Последняя является хорошим осадителем для Th в ацетатном буфере с pH 3,5—4,4 (чувствительность р-ции 4 γ Th в 5 *мл*). К пасте, полученной при переосаждении 11,8 *г* $ArNH_2$ из конц. $H_2SO_4$, добавляют 100 *мл* 40%-ной $HBF_4$ и диазотируют р-ром 7 *г* $NaNO_2$, III ($X = BF_4$) отфильтровывают при 0° и промывают эфиром, выход 15,5 *г*. К смеси 80 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ и 0,096 моля $PCl_3$ добавляют 0,044 моля III ($X = BF_4$) и 1 *г* $Cu_2Br_2$ и нагревают 2 часа при 60—65°, через 12 час. добавляют 12 *мл* воды, размешивают 1 час и $CH_3COOC_2H_5$ отгоняют с паром. Выход II 60%. Сообщение XIII см. Ж. общ. химии, 1950, 20, 2219.

В. Гиляров

32554. **Синтез ароматических соединений сурьмы. VII. Получение** *п*-**фторфенилпроизводных сурьмы. Брукер А. Б.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2223—2226

К р-ру 28,5 *г* $SbCl_3$ и 21,2 *г* $CuCl_2$ в разб. HCl прибавляют (3 часа, ~20°) 16 *г* $RNHNH_2$ (здесь и далее $R = n$-$FC_6H_4$), отфильтровывают $R_2Sb(O)OH$ (I), выход 14—16%, к фильтрату через 4 часа приливают насыщ. на холоду р-р $NH_4Cl$ в конц. HCl, осадок разлагают водой, получают RSb(O)OH (II), выход 15%. II с $NH_4Cl$ образует двойную соль. При растворении I в теплой HCl (1 : 1) образуется $R_2SbCl_3$ (III), т. пл. 100°, и затем 149—150°. В р-р III в HCl (1 : 1) пропускают $SO_2$ в присутствии KJ при 50° 50 мин., получен $R_2SbCl$ (IV), т. пл. 55°. Сходным образом из II синтезирован $RSbCl_2$ (V), т. пл. 46—47°. Действием 5%-ного $NH_4OH$ на р-р IV в спирте получают $(R_2Sb)_2O$, т. пл. 85°. Аналогично из V получен RSbO; ацетат, т. пл. 120—121°. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 4672.

Ф. Величко

32555. **Получение 2-фторэтилового эфира этиленгликоля. Зиновьев Ю. М., Кулакова В. Н., Соборовский Л. З.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2558—2559

2-Фторэтиловый эфир этиленгликоля (I) получен обработкой $FCH_2CH_2OH$ (II) металлич. Na. Одновременно почти количественно образуются NaF и $H_2$ по схемам: $2\,II + 2Na \rightarrow 2NaOCH_2CH_2F$ (III) $+ H_2$; $2\,II + 2\,III \rightarrow 2\,I + 2NaF$. К 34,71 *г* II прибавлено 2 *г* Na (охлаждение льдом), выделено 21,4 *г* II и 7,99 *г* I, выход по II 71,5%, по Na 85%, т. кип. 169—171°, $d_4^{20}$ 1,1216, $n^{20}D$ 1,4070.

Ю. Зиновьев

32556. **Анионотропная перегруппировка замещенных перфторпропенов. Дяткин Б. Л., Герман Л. С., Кнунянц И. Л.,** Докл. АН СССР, 1957, 114, № 2, 320—322

$CF_2{=}CFCF_2X$ (I) при X, обладающем подвижной электронной парой, неустойчивы и перегруппировываются в соответствующие $CF_3CF{=}CFX$ (II). Скорость перегруппировки растет в ряду I (X = Cl) (Ia) < I ($X = OCH_3$) (Iб) < I ($X = N(C_2H_5)_2$) (Iв). Взаимодействием 0,35 моля Ia с $CH_3ONa$ (из 0,2 моля Na) в $CH_3OH$ при т-ре от —10 до —15° получен (здесь и далее при описании синтезов перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): 52, 38,5/760, 1,3000, 1,3683. Действием $Br_2$ на Iб синтезирован $CF_2BrCFBrCF_2OCH_3$ (III), 82, 136/764, 1,4090, 2,1136. 10 *г* III, 4 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 4 *г* стекла в порошке нагревают (5 час., 105°), получен $CF_2BrCFBrCOOCH_3$ (IV), 77, 70,5/28, 1,4380, 2,0598. Из IV и $NH_3$ в спирте синтезирован $CF_2BrCFBrCONH_2$, т. пл. 61,5—62,5° (из гексана). При хранении Iб изомеризуется в IIб,— 52—52,5/760, 1,3045, 1,3605. IIб превращен с выходом 87% в $CF_3CFBrCFBrOCH_3$, 134/736, 1,4040, 2,0510, гидролизованный в $CF_3CFBrCOOCH_3$, 56, 101—108/760, 1,3592, —. Взаимодействием 0,1 моля Ia с 0,15 моля $(C_2H_5)_2NH$ (эфир, —30°, 2 часа) синтезирован IIв, 47, 56—59/49, 1,3715, —. При гидролизе IIв образуется $CF_3CFHCON(C_2H_5)_2$, —, 67,5—68/5, 1,3938, —. Действием $Br_2$ в $CH_2Cl_2$ с последующей обработкой водой IIв превращен в $CF_3CFBrCON(C_2H_5)_2$, 61, 98—99/23, 1,4200, 1,5042.

Ф. Величко

32557. **Получение монофторуксусной кислоты и ее Ca-, Ba- и Ag-солей. Филлипс** (The preparation of monofluoroacetic acid and of Ca-, Ba- and Ag-monofluoroacetates. **Phillips M. A.**), Manufact. Chemist, 1957, 28, № 7, 328—329 (англ.)

К р-ру 1 *кг* $CH_2FCOONa$ в 3 *л* воды добавляют 275 *мл* конц. $H_2SO_4$ разб. до 30%-ного р-ра, охлаждают до 5°, через несколько часов отфильтровывают $Na_2SO_4$, выход $CH_2FCOOH$ (I) 90%, т. кип. 167—169°. К р-ру 616 *г* $CH_2FCONH_2$ в 1,5 *л* воды добавляют 360 *г* $Ca(OH)_2$ (порциями по 30—40 *г*) и горячей водой доводят объем до 3 *л*, кипятят 1,5—2 часа, выход Са-соли I 96,5%. К 200 *мл* р-ра 77 *г* I в воде добавляют (60°) 100 *г* $BaCO_3$, упаривают фильтрат в вакууме, добавляют 3 объема спирта, выход Ва-соли I 95%. К кипящему 4%-ному водн. р-ру 4 *г* I добавляют 5,8 *г* $Ag_2O$, выход Ag-соли I 90%, чувствительна к свету, обладает фунгицидным и бактерицидным действием. С. Иоффе

32558. **Производные диметиламиноазобензола, содержащие фтор. Ягупольский Л. М., Маренец М. С.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1395—1399

Синтезированы *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4N{=}NC_6H_4R$-*n* (I), где R — группа, содержащая F. $\lambda_{макс}$ I тем более сдвинуто в сторону длинных волн, чем более электроположителен R. Окислением *n*-$CH_3CONHC_6H_4SCH_3$ 30%-ной $H_2O_2$ в $CH_3COOH$ получен *n*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2CH_3$ (II), выход 71%, т. пл. 185—186°. Кипячением II с 15%-ной HCl синтезирован *n*-$NH_2C_6H_4SO_2CH_3$, выход 83%. Восстановлением *n*-$NO_2C_6H_4SeCH_3$ действием $SnCl_2$ в HCl при 60—70° получен *n*-$NH_2C_6H_4SeCH_3$, т. кип. 103—105°/5 *мм*, ацетильное производное, т. пл. 99—100°. Ниже даны R, выход в % и т. пл. в °С I, синтезированных азосочетанием диазотированного $RC_6H_4NH_2$ с диметиланилином: $CH_3S$, 83, 175—176; $CF_3S$, 80, 169—170; $CH_3SO_2$, 60, 223—224; $CF_3SO_2$, 82, 175—176; $CF_3O$, 75, 131—132; $CF_3$, 75, —; $CH_3Se$, 80, 175—176. Синтезирован также *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4N{=}NC_6H_4CF_3$-*o* (III), выход 50%, т. пл. 120°. III почти полностью обесцвечивается к-той, так как $CF_3$ ввиду большого объема и значительной электроотрицательности препятствует присоединению протона к —N=N—, и соль образуется по $(CH_3)_2N$-группе. Проведены данные о $\lambda_{макс}$ и ε I и III в спирте и в спирте + HCl сравнительно с I (R = H, $OCH_3$, $CH_3$, $NO_2$) и III, содержащих вместо $CF_3$ группы $CH_3$ и $NO_2$. Ф. Величко

32559. **Исследования гетероциклических соединений, содержащих йод. I. Получение солей 3,6-динитродибензпирйодония и их свойства. Хуан Вэнь-куй** (Studies on heterocyclic compounds containing iodine. I. The preparation of 3,6-dinitro-dibenzopyriodonium salts and their properties. Hwang Wen-kuel), Чжунго кэсюэ, Scientia sinica, 1957, 6, № 1, 123—129 (англ.); Хуасюэ сюэбао, Acta Chem. sinica, 1956, 22, № 4, 292—298 (кит.; рез. англ.)

При обработке 4,4′-динитродифенилметана (I) $(JO)_2SO_4$ получают бисульфат 3,6-динитродибензпирйодония (II), строение которого подтверждается окислением $KMnO_4$ в 2-йод-4-нитробензойную к-ту (III) и получением при термич. разложении йодида II (IIа) 2,2′-дийод-4,4′-динитродифенилметана (IV), переходящего при восстановлении Sn в HCl в 2,2′-дийод-4,4′-диаминодифенилметан, т. пл. 145° (из сп.). Дифенилметан с $(JO)_2SO_4$ образует полимерное в-во, т. пл. 210—212°. 4 ммоля $J_2$, 12 ммоля $NaJO_3$ и 50 *мл* конц. $H_2SO_4$ перемешивают ~ 0,5 часа, медленно прибавляют 20 ммоля I (т. пл. 183—184°), перемешивают ~ 1 часа, выливают в 300 *мл* льда-воды и отделяют II, выход 86,2%, т. пл. 217,5° (разл.; из 85%-ной HCOOH-ацетона). Р-р NaCl, NaBr, KJ или KSCN в HCOOH прибавляют к р-ру II в 85%-ной HCOOH, получают следующие соли основания II [перечисляются соли, т. пл. в °С (разл.; из 85%-ной HCOOH)]: хлорид, 211,5; бромид, 217,5; IIа, 164; тиоцианат, 167—167,5; пикрат, 183—184, выход 96,3%. 3,75 ммоля II, 34 ммоля $KMnO_4$, 120 *мл* воды и 2 *мл* 10%-ного NaOH кипятят, выделяют III, выход 28%, т. пл. 145—146° (из бал.). 6 *г* IIа нагревают до полного разложения, получают IV, выход 60%, т. пл. 158—159° [из этилацетата (V)]. Немного II, 2 *мл* 10%-ного NaOH и 3 *мл* V или пиридина встряхивают при ~20°, появляется красивое голубовато-зеленое окрашивание, которое при подкислении одной каплей 6 н. $H_2SO_4$ или при стоянии на воздухе переходит в коричнево-желтое, при подщелачивании 10%-ным NaOH снова переходит в голубовато-зеленое. Другие соли II дают такие же цветные р-ции. Ю. Розанова

$NO_2$ J $NO_2$ $X^-$ II

32560 К. **Химия пиридина. Ферлес, Йизба** (Chemie pyridinu. Ferles Miloslav, Jizba Josef (Prace ČSAV Sek. chem. 21). Praha, ČSAV, 1957, 618 s., 71 Kčs) (чешск.)

32561 К. **Химия металлоорганических соединений. Рохов, Херд, Льюис** (The chemistry of organometallic compounds. Rochow Eugene G., Hurd Dallas T., Lewis Richard N., New York, Wiley; London, Chapman and Hall, 1957, VII, 344 pp., ill., 68 sh.) (англ.)

---

32562 Д. **Синтез и свойства простых виниловых и этинилвиниловых эфиров, содержащих циклические радикалы. Красильникова Г. К.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1957

32563 Д. **Исследование синтеза винилтолуола. Бондаренко А. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ярославск. технол. ин-т, Ярославль, 1956

32564 Д. **N-(β-меркаптоэтил)-ариламины в синтезе соединений ряда 3-арилтиазолидина. Дятловицкая С. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

32565 Д. **К вопросу получения 2-меркаптобензтиазола. Иванова В. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. гор. пед. ин-т, М., 1957

32566 Д. **Исследования в области арилалкилсиланов. Гу Чан-ли.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. нефт. ин-т, М., 1957

32567 Д. **Свойства амино- и оксипроизводных пиримидинов и синтез некоторых пиримидинонимидазолонов. Антонович Е. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

---

**См. также разделы** *Промышленный органический синтез* и *Промышленный синтез красителей*: Соединения алифатич. 34028, 34035, 34054, 34425, 34440, 34466, 34728, 34729; ароматич. 31423, 33965, 34422, 34549; гетероциклич. 34550; 11806Бх; элементоорганич. 34427

## ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

32568. **Этилиденпроизводные метилальдопиранозидов. Ханиман, Стенинг** (Ethylidene derivatives of methyl aldopyranosides. Honeyman John, Stening Theo. C.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3316—3317 (англ.)

Смесь 30 *г* метилглюкозида с 125 *мл* 1,1-диметоксиэтана и 1,3 *мл* конц. $H_2SO_4$ встряхивают 2—3 часа, нейтрализуют твердым $K_2CO_3$, упаривают в вакууме и кристаллизуют этилиденовые производные из эфира-

петр. эфира. Этим способом синтезированы: 3, 4(?)-этилиден-α-D-метилфукопиранозид, выход 39%, т. кип. 69°/0,05 *мм*, т. пл. 84°, $[\alpha]^{22}D$ +153° (*c* 1; хлф.); 2,3-этилиден-α-L-метилрамнопиранозид (I), выход 37%, т. кип. 76°/0,2 *мм*, т. пл. 53°. $[\alpha]^{21}D$ —44,9° (*c* 0,4; хлф.); 4-*n*-толуолсульфонат I, т. пл. 81° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ +14,8° (*c* 0,8; хлф.); 2,3; 4,6-диэтилиден-α-D-метилманнозид, выход 66%, и 4,6-этилиден-α-D-метилманнозид, выход 13%, т. пл. 116—117° (из $CCl_4$).

А. Лютенберг

32569. **Препаративное получение 2-дезокси-D-рибозы.** Хардеггер, **Шелленбаум, Хувилер, Цюст** (Präparative Herstellung der 2-Desoxy-D-ribose. Hardegger E., Schellenbaum M., Huwyler R., Züst A.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1815—1818 **(нем.)**

Предложен препаративный способ получения 2-дезокси-D-рибозы (I) из 3-мезил-D-глюкозы (II); I образуется при щел. расщеплении II с хорошим выходом. I получена также из 3-мезил-1,2; 5,6-диизопропилиден-D-глюкозы (III) и из 3-тозилдиизопропилиден-D-глюкозы (IV). К р-ру 51,6 *г* II в 200 *мл* воды (45—55°) при размешивании прибавляют (2 часа) 350 *мл* 1 н. NaOH (pH 9, по фенолфталеину), р-р упаривают, приливают 200 *мл* $CH_3OH$, отфильтровывают $CH_3OSO_3Na$ и к фильтрату прибавляют р-р 18,6 *г* $C_6H_5NH_2$ (V) в 150 *мл* $CH_3OH$ и 70 *мл* воды; через 15 час. (0°) выход анилида 2-дезокси-D-рибозы (VI) 49%, т. пл. 172—173° (разл.), $[\alpha]D$ + 171° (*c* 1; $C_5H_5N$). Из VI получают (РЖХим, 1955, 23808) I с выходом 95%, т. пл. 78—82° (из этилацетата). Р-р 260 *г* III и 57 *г* конц. $H_2SO_4$ в 4,4 *л* 50%-ного $CH_3OH$ кипятят 100 мин., по охлаждении нейтрализуют 2 н. NaOH и сгущают в вакууме (45°) до 800 *мл*; в течение 5 час. (50—60°) прибавляют 1025 *мл* 1 н. NaOH и сгущают дальше; к остатку прибавляют 400 *мл* $CH_3OH$, фильтруют и прибавляют 70 *г* V и 200—300 *мл* воды; через 18 час. (0°) выход VI 45%. 12,5 *г* IV, 200 *мл* 50%-ного $CH_3OH$ и 2,2 *г* конц. $H_2SO_4$ кипятят 4 часа, дальше как при III, выход VI 20%.

А. Юркевич

32570. **Получение гликаминов. Каган, Ребенсторф, Хейнзельман** (The preparation of glycamines. Kagan Fred, Rebenstorf M. A., Heinzelman Richard V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3541—3544 (англ.)

Гликамины, один из которых — галактамин (I) необходим для синтеза пантотеновой к-ты, получают в больших кол-вах редуктивным алкилированием $NH_3$ или гидрогенолизом N-бензилгликаминов. Очистка продуктов проводится через основания Шиффа (изучено действие 8 альдегидов). 50 *г* галактозы (II) и 30 *г* бензиламина (III) растворяют в 15 *мл* воды (60°), прибавляют 50 *мл* $CH_3OH$, по охлаждении вносят 3,2 *г* $PtO_2$, доводят объем $CH_3OH$ до 500 *мл* и гидрируют при 40—50°, 1,5—3,2 *ат*, 15 час.; разбавляют 1,5 *л* $CH_3OH$ и выделяют N-бензилгалактамин (IV), выход 64%, т. пл. 157—159° (из $CH_3OH$), $[\alpha]D$ —6°; при гидрогенолизе IV с Pd/C (50°, 2—3,2 *ат*, 1,5 часа в сп.) получают I, выход 77%, т. пл. 143—145°, $[\alpha]D$ —1°. 150 *г* II в 400 *мл* жидкого $NH_3$ гидрируют с Ni Ренея (85°, 120 *ат*, 4 часа), после удаления $NH_3$ растворяют в 750 *мл* воды и перемешивают 10 мин. с 103 *г* *o*-$C_6H_4$(OH)CHO (V); выход салицилиденгалактамина (VI), промытого эфиром, 66—77%; при гидрировании I в водн. $NH_3$ (55°, 15 *ат*, 16 час.) выход VI 54—57%, т. пл. 200—202° (из $CH_3OH$). При промывке технич. VI эфиром отделяется растворимый N,N′-*бис*-салицилидендиамин, выход < 3%, т. пл. 126—128° (из сп.), при гидролизе дает V и этилендиамин, который, вероятно, образуется расщеплением углеродной цепи частично образовавшегося 1,2-дидезоксидиаминодульцита (VII). 145,5 *г* VI суспендируют в смеси 1 *л* воды и 90 *мл* конц. HCl и при сильном перемешивании нагревают на кипящей бане 15 мин., V извлекают 3 × 125 *мл* $CH_2Cl_2$, водн. слой выпаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в воде и р-р пропускают через анионит JR-410 (OH-форма), промывают водой до pH 7—8, сгущают в вакууме до 200 *мл*, осаждают 4 объемами спирта, выход I 85% (63% на II), т. пл. 145—148°. Даже в присутствии большого избытка жидкого $NH_3$ одновременно с I образуется дульцит (до 12%). Бензилиденгалактамин, выход 61%, т. пл. 192—193°, при гидролизе паром в атмосфере $N_2$ дает I, выход 91%, т. пл. 146—148°. Если смесь II и III обрабатывать без выделения IV, то получается циклогексилметилталактамин, выход 76,3% (неочищ.), т. пл. 135—136° (из воды), $[\alpha]D$ —6°. Гидрогенолиз смеси II и III со смешанным Pt-Pd-катализатором в спирте приводит к D-(—)-дидульцитиламину, выход 76,7% (неочищ.) (в жидком $NH_3$ меньше 10%, в водн. $NH_3$ до 20%), т. пл. 202—204° (из воды), $[\alpha]D$ —9°; хлоргидрат, т. пл. 240—241°. Частичное образование VII предположено только на основе данных потенциометрич. титрования. Получены N-бензилгликамины (исходный сахар, выход в %, т. пл. в °С, выход и т. пл. салицилиденового производного в %): L-арабиноза, 64, 122—123, 60, 187—188; D-глюкоза, 68 (неочищ.), 138—139; D-рибоза, 46, 102—103, 25, 126—128; D-ксилоза, масло, —, —, 26, 131—133. Приведена таблица условий и результатов р-ции $NH_3$ с II, с Ni и Co Ренея. Уд. вращение определено в воде, *c* 1—4%, 23°.

В. Зеленкова

32571. **Синтезы аминосахаров. IX. Синтетический α-D-гулозамин. Кун, Киршенлор, Бистер** (Synthetisches α-D-Gulosamin. Aminozucker-Synthesen. IX. Kuhn Richard, Kirschenlohr W., Bister Waltraut), Angew. Chem., 1957, 69, № 1—2, 60—61 (нем.)

Синтезирован α-D-гуловамин (1), выделенный ранее (РЖХим, 1958, 18057) как продукт разложения антибиотиков стрептотрицина и стрептолина В. D-ксилоза с анилином и HCN образует нитрил N-фенил-D-идозаминовой к-ты, выход 85%, т. пл. 118° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$—168° (*c* 1; абс. сп.), и нитрил N-фенил-D-аминогулоновой к-ты, выход 15%, т. пл. 109—111° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$ + 167° (*c* 1; абс. сп.). Каталитич. полугидрированием последнего получен I в виде хлоргидрата, выход 55%, $[\alpha]^{22}D$+34° (3 мин.) → —19° (4 часа; *c* 1; вода). Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 1410.

В. Зеленкова

32572. **Синтез 5-амино-1-(β-D-рибофуранозил)-глиоксалино-4-карбоксиамида. Баддили, Бьюкенен, Стюарт** (Synthesis of 5-amino-1-(β-D-ribofuranosyl)-glyoxaline-4-carboxyamide. Baddiley J., Buchanan J. G., Stewart J.), Proc. Chem. Soc., 1957, May, 149 (англ.)

Синтезирован 5-амино-1-(β-D-рибофуранозил)-глиоксалино-4-карбоксиамид (I), выделенный из *E. coli* (см. РЖХимБх, 1957, 17608). Ag- или Hg-соль метилового эфира 5-нитроглиоксалино-4-карбоновой к-ты (II) обрабатывают 2,3,5-три-бензоил-β-D-рибофуранозилхлоридом (кипящий ксилол), р-р хроматографируют на

$NO_2$ — N—R ; $NH_2CO$ — N  III      $NO_2$ — N ; $NH_2CO$ — N—R  IV

$Al_2O_3$, выделяют смесь $N_1$- и $N_3$-2,3,5-три-бензоилрибофуранозидов II, из которых после обработки р-ром $NH_3$ в $CH_3OH$ выделяют смесь (III) и (IV) (R = β-D-рибофуранозил). Чистый III, выделенный противоточным распределением, восстанавливают каталитически до I (выделен в виде пикрата). I идентичен с природным препаратом.

З. Шабарова

32573. **Синтез глюкогенкванина. Земплен, Мешер, Моцар** (A glükogenkvanin szintézise. Zemp-

lén Géza, Mester László, Móczár Elemér), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 3—4, 363—365 (венг.)

Синтезирован глюкогенкванин (7-метокси-5,4[1]-диоксифлавон-5-глюкозид) (I), найденный ранее (Ohta, Nishikawa, J. Pharmac. Soc. Japan, 1947, 67, 40) в *Prunus serrulata*. Авторы исходили из флаванон-5-глюкозида (сакуранина) (II), который они синтезировали ранее (см. Ber., 1942, 75, 1432). Ацетилированием II (в пиридине $(CH_3CO)_2O$) получен пентаацетат II (III), т. пл. 198° (из сп.). Бромированием III получен 3-бромсакуранинпентаацетат (IV), т. пл. 172—174° (из сп.). Омылением IV, при одновременном отщеплении HBr, получен I, т. пл. 272—273° (из сп.). С получением I авторы считают завершенным синтез тех флаваноидных глюкозидов, у которых сахар находится в отношении к карбонильной группе в орто-положении, а OH-группа, находящаяся в пара-положении, метилирована. Синтез подтверждает предложенное ранее (см. ссылку выше) строение I. С. Розенфельд

32574. **О фенолгликозидах. Сообщение 8. О разложении салициламидглюкозидов щелочами и кислотами.** Вагнер (Über die Zersetzung der Salicylamidglykoside in Laugen und Säuren. 8. Mitteilung «Über Phenolglykoside». Wagner Günther), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, 96, № 8—9, 488—495 (нем.)

Исследована скорость расщепления 0,1%-ных р-ров салициламидгликозидов сахар — $OC_6H_4CONRR'$ -*o* при 80° в 0,1 н. и 1 н. NaOH(KOH) и HCl. Ход р-ции определяли фотометрически после добавления $Fe^{3+}$. Установлено, что салицилдиметиламидгликозиды (СДМАГ) ($R = R' = CH_3$) значительно устойчивее монозамещ. и незамещ. салициламидгликозидов (САГ). Найдены следующие величины констант скоростей мономолекулярной р-ции K (перечисляются углеводный остаток гликозида, $K \cdot 10^4$ САГ в 0,1 н. HCl, $K \cdot 10^4$ САГ в 0,1 н. NaOH, $K \cdot 10^4$ СДМАГ в 1 н. HCl, $K \cdot 10^4$ СДМАГ в 1 н. KOH): β-D-глюкопиранозил, 1,1, 1,2, 1,1, 0,32; β-D-галактопиранозил, 3,2, 2,2, 2,4, 1,6; β-D-ксилопиранозил, 17,0, 6,4, 16,0, 4,7; α-L-арабопиранозил, 9,2, 11,0, 9,0, 8,4. Различие в скоростях р-ции объясняется меньшей кислотностью аглюкона салицилдиметиламида сравнительно с моно- и незамещ. амидами, а также неодинаковой скоростью омыления соответствующих амидных группировок до COOH-группы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 28886. В. Векслер

32575. **Структура молекулы амилозы.** Холло, Сейтли (Die Molekülstruktur von Amylose. Hollo J., Szejtli J.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, 10, № 13, 520—522 (нем.)

Краткий обзор работ. Библ. 16 назв.

32576. **Структура лихенина.** Пит, Уилан, Робертс (The strukture of lichenin. Peat Stanley, Whelan W. J., Roberts J. G.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3916—3924 (англ.)

Лихенин (I), выделенный из исландского мха и освобожденный от изолихенина, дал при кислотном гидролизе целлобиозу и ламинарибиозу в отношении 7,5 : 1, а также целлотриозу (II), 4-β-ламинарибиозидоглюкозу, 3-β-целлобиозиодоглюкозу и глюкозу. Таким образом, неразветвленная полисахаридная цепь I содержит как β-1→3, так и β-1→4 связи. Аналогичным способом установлена идентичность I из исландского мха с I, выделенным из овса. Предположено, что биосинтез I происходит путем полимеризации остатков β-II посредством 1→3 связей. А. Лютенберг

32577. **Структура углеводов клубней топинамбура.** Шнейдер, Конти (Die Struktur der Kohlenhydrate von Topinamburknollen. Schneider F., Conti F.-W.), Stärke, 1956, 8, № 11, 269—271 (нем.)

На основе рассмотрения работ 1933—1952 гг. приведены 6 возможных структурных ф-л для инулина, после обсуждения которых дана наиболее вероятная ф-ла, состоящая только из цепи α-фруктозы с сахарозой. В топинамбуре присутствуют также инулиды, отличающиеся от инулина длиной фруктозной цепи. При гидролизе сока топинамбура наряду с глюкозой и фруктозой образуются несколько дисахаридов, называемых ангидридами дифруктозы, три структурные ф-лы которых приводятся. При других условиях гидролиза образуются кроме того дигетеролевулозаны, структурная ф-ла которых характеризуется присутствием пиранозного кольца. Методом хроматографии на бумаге показано, что при слабом гидролизе инулина при 80° разб. HCl образуются ангидриды дифруктозы. При энергичной инверсии инулина, с применением более конц. к-ты, наряду с этими продуктами образуются и дигетеролевулозаны. Н. Баканов

32578. **Некоторые аспекты химии фруктозанов.** Херст (Some aspects of the chemistry of the fructosans. Hirst E. L.), Proc. Chem. Soc., 1957, July, 193—204 (англ.)

Обзор. Библ. 33 назв. В. Ш.

32579. **Полный синтез изопреноидных спиртов.** Назаров И. Н., Гусев Б. П., Гунар В. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 10, 1267—1270

Последовательным повторением р-ций конденсации кетонов с ацетиленом при 0—20°, в присутствии порошка KOH, при 5—8 *ат* (см. РЖХим, 1955, 28826; 1957, 26693, 60514) селективного гидрирования в присутствии $Pd/CaCO_3$, изомеризации третичных виниловых спиртов в первичные действием газообразных HCl или HBr с последующей обработкой галоидпроизводных ацетатом калия в диметилформамиде и омылением ацетатов (без выделения промежуточных продуктов) получены линалоол (I), гераниол (II), нерол (III), неролидол (IV), фарнезол (V), гераниллиналоол (VI), геранилгераниол (VII) и фитол (VIII). II и III разделяются путем хроматографирования на $Al_2O_3$ и вымыванием III петр. эфиром и метанолом. Кетоны получены конденсацией хлоридов или бромидов из третичных этиленовых спиртов с натрийацетоуксусным эфиром с последующим щел. омылением. Последовательно получены (даны в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): метилгептенон (IX), 60 (через хлорид), 75 (через бромид), 75,5—76/25, 1,4404, 0,8516; дегидролиналоол, 92, 82—83/10, 1,4632, 0,8788; I, 96, 80—82/10, 1,4622, 0,8664; II, 109—110/9, 1,4760, 0,8806; III, 103—105/9, 1,4744, 0,8762 (общий выход II + III 55% (через бромид)); геранилацетон, 57 (через хлорид), 58 (через бромид), 57 (пиролизом ацетоацетата I), 64 (пиролизом смеси I-ацетоуксусный эфир (X)), 133—135/20, 1,4664, 0,8696; дегидронеролидол, 93, 117—119/0,6, 1,4798, 0,8886; IV, 96, 94/0,18, 1,4784, 0,8752; V, 60 (через бромид), 126—127/0,5, 1,4870, 0,8886; фанезилацетон, 56 (через хлорид), 60 (пиролизом ацетоацетата неролидола), 63 (пиролизом смеси IV с X). 143—144/0,42, 1,4810, 0,8904; дегидрогераниллиналоол, 89, 144—145/0,3, 1,4892, 0,8952; VI, 91, 144—146/0,32, 1,4874, 0,8858; VII 73, 162—164/0,32, 1,4948, 0,8922; метилгептанон (гидрированием IX с Pt), 86, 47—48/7, 1,4135, —; 3,7-диметилоктин-1-ол-3, 87, 70—71, 1,4391, —; 3,7-диметилоктен-1-ол-3 (XI), 90, 68—69/6, 1,4390, —; 9,10-дигидрогеранилацетон, 41 (пиролизом ацетоацетата XI), 60 (пиролизом смеси XI и X), 60 (через хлорид), 74 (через бромид), 75—77/1, 1,4481, —; тетрагидрогеранилацетон, 90, 95—97/4, 1,4388, —; 3,7, 11-триметилдодецин-1-ол-3, 89, 124—126/6, 1,4490, —; 3,7,11-триметилдодецен-1-ол-3 (XII), 94, 98—99/2, 1,4490, —; 9,10,13,14-тетрагидрофарнезилацетон, 49 (пиролизом ацетоацетата XII), 65 (пиролизом смеси XII и X), 49 (через бромид), 120—124/1, 1,4547, —; гексагидрофарнезилацетон, 95, 115/0,06

1,4430, —; дегидроизофитол, 90, 122/0,06, 1,4543, 0,8525; изофитол, 94, 121/0,06, 1,4546, 0,8459. Л. Яновская

32580. **О синтезе линалоола. Томукаси**, Корё, 1957, № 45, 12—16 (японск.)

Обзор. Библ. 14 назв.

32581. **Новый полный синтез фитола. Лукеш, Зобачова** (Nová totální synthesa fytolu. Lukeš Rudolf, Zobáčová Alena), Chem. listy, 1957, 51, № 2, 330—335 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1649—1654 (нем.; рез. русск.)

Из левулиновой к-ты (I) и бромистого изогексила (II) синтезирован гексагидрофарнезилацетон, из которого ранее был получен фитол (см. Fischer F. G., Löwenberg K., Liebigs Ann. Chem., 1929, 475, 183). Из изокапроновой к-ты и спирта было получено кипячением 8 час. с $CaCl_2$ и HCl (к-той) 80% этилового эфира, т. кип. 59°/18 *мм*, который при восстановлении Na в спирте дал 69% изогексилового спирта (III), т. кип. 149—151°. Насыщением III HBr при 100—120° (т-ра бани) получен II, выход 76%, т. кип. 142—144°. От реактива Гриньяра из II с Mg (кипячение 30 мин.) отогнан эфир, остаток растворен в $C_6H_6$ и прибавлен по каплям к бензольному р-ру этилового эфира I при 15—20°. После перемешивания 30 мин. при 0° и 12 час. стояния при 20° получен лактон 2,6-диметил-6-оксиоктанкарбоновой-8 к-ты, выход 47%, т. кип. 108—109°/1 *мм*, давший при стоянии с HCl (газом) в спирте этиловый эфир 2,6-диметил-6-хлороктанкарбоновой-8 к-ты, выход 96%. Из последнего был без дальнейшей очистки отщеплен HCl нагреванием (1 час, 180°; 2,5 часа, 200—210°) с образованием этилового эфира 2,6-диметилоктен-6-карбоновой-8 к-ты (IV) выход 92%, т. кип. 90—92°/1 *мм*. Гидрированием IV над $Pd/Al_2O_3$ в спирте при нормальном давлении и т-ре был получен этиловый эфир 2,6-диметилоктанкарбоновой-8 к-ты, который был без дальнейшей очистки восстановлен при помощи $LiAlH_4$ в эфире (12 час., 20°) до 2,6-диметилнонанола-9, выход 86%, т. кип. 119—120°/13 *мм*. Из последнего был действием HBr (газа) при 120° получен 2,6-диметил-9-бромнонан, выход 61%, т. кип. 103—104°/11 *мм*. Полученный из него реактив Гриньяра дал с этиловым эфиром γ-ацетилмасляной к-ты при вышеприведенных условиях лактон 2,6,10-триметил-10-окситридеканкарбоновой-13 к-ты, выход 75%, т. кип. 143—148°/0,08—0,09 *мм*. Стоянием 12 час. со спирт. HCl (газом) был получен этиловый эфир 2,6,10-триметил-10-хлортридеканкарбоновой-13 к-ты, выход 96%, давший при нагревании до 200—210° в течение 1,5 часа этиловый эфир 2,6,10-триметилдецен-10-карбоновой-13 к-ты, выход 75%, т. кип. 144—145°/1,5 *мм*. Гидрированием с $Pd/Al_2O_3$ в спирте получен этиловый эфир 2,6,10-триметилтридеканкарбоновой-13 к-ты, который без очистки был подвергнут гидролизу путем кипячения с KOH в водн. спирте с образованием свободной к-ты, т. кип. 154—155°/1,5 *мм*. Хлорангидрид приведенной к-ты, полученный действием $SOCl_2$, при р-ции (12 час., 20°, 1,5 часа, 100°) в бензольном р-ре с этиловым эфиром этоксимагниймалоновой к-ты (из малонового эфира, этилового спирта и магния в среде $C_6H_6$, кипячение 2 часа) и нагревании 4,5 часа продукта с пропионовой к-той и с $H_2SO_4$, образовал 2,6,10-триметилпентадеканон-14, выход 75%, т. кип. 132—134°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4453, $n^{25}D$ 1,4434; семикарбазон, т. пл. 70° (из $CH_3OH$). Jan Kovář

32582. **Строение дендролазина. Куилико, Пьоцци, Паван** (The structure of dendrolasin. Quilico A., Piozzi F., Pavan M.), Tetrahedron (Internat. J. Organ. Chem.), 1957, 1, № 3, 177—185 (англ.)

Установлено, что дендролазин (I), выделенный из муравьев *Lasius (Dendrolasius) fuliginosus* Latr., является β-(4,8-диметилнонадиен-3,7-ил)-фураном. Каталитич. гидрированием I получены пергидродендролазин (II) и тетрагидродендролазин [β-(4,4-диметилнонанил)-фуран] (III). При окислении I с 1 *г* водн. $KMnO_4$ (кипячение 1 час) обнаружены ацетон и янтарная к-та (IV), а при озонировании в этилацетате — ацетон (в виде димерной перекиси), левулиновый альдегид и IV. Присутствие тетрагидрофуранового кольца в II подтверждено сравнением ИК-спектров II, β-*н*-гептилтетрагидрофурана (V) и β-изобутилтетрагидрофурана (VI). Масло, извлеченное из насекомых с помощью петр. эфира, подвергают перегонке с паром. Из дистиллата эфиром экстрагируют масло, из которого при разгонке в вакууме выделяют 75% оптич. недеятельного I, т. кип. 148—150°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4860, $d_4^{25}$ 0,9108. 3 *г* I гидрируют с $PtO_2$ в лед. $CH_3COOH$ до II, т. кип. 159°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4484, содержащего, судя по ИК-спектру, небольшие примеси гидроксильных соединений и ацетатов. II получают также гидрированием I над скелетным Ni или 10%-ным Pd/C в спирте. При гидрировании 2 *г* I с 0,2 *г* 10%-ного Pd/C и 0,2 *г* 5%-ного $Pd/BaSO_4$ в спирте получают III, т. кип. 160°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4585. III получают также гидрированием I в спирте над Pt по Вильштеттеру, хранившейся в течение года. Приведены кривые ИК-спектров I—III, V, VI и кривые УФ-спектров I и III. Л. Бергельсон

32583. **Присоединение азотной кислоты к непредельным соединениям ряда камфана. Тойвонен** (Anlagerung von Salpetersäure an ungesättigte Verbindungen der Camphanreihe. Toivonen Heikki), Suomen kem., 1956, 29, № 7—8, B146 (нем.)

При обработке 1 моля норборнилена (I) 8 молями конц. $HNO_3$ (20°, 9 час.) образуется β-(*экзо*)-норборнилнитрат, выход ∼ 100%, дающий при восстановлении β-норборнеол. В тех же условиях камфан (II) дает (с вагнеровской перегруппировкой) изоборнилнитрат, образующий при восстановлении изоборнеол. Циклогексен присоединяет $HNO_3$ значительно медленнее, чем I и II, с образованием смеси в-в, состоящей в основном из циклогексилнитрата (III). При действии $HNO_3$ на α-(*эндо*)-дегидронорборнеол получают оксинитрат; при проведении р-ции 5 дней в присутствии гидразингидрата (IV) получают динитрат, дающий при восстановлении бицикло-[1,2,2]-гептандиол-2-(*эндо*), 5 (или 6)-(*экзо*), т. пл. 172°. III образуется также при действии конц. $HNO_3$ на циклогексанол в присутствии IV. Л. Бергельсон

32584. **Фотохимические реакции. VII. Внутримолекулярная циклизация карвона в карвонкамфору. Бюхи, Голдман** (Photochemical reactions. VII. The intramolecular cyclization of carvone to carvonecamphor. Büchi G., Goldman I. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4741—4748 (англ.)

Подтверждено, что карвонкамфора (I), образующаяся при освещении карвона (II) солнечным светом, имеет ф-лу (Ia) (Ciamician G., Silber P., Ber., 1908, 41, 1928). I содержит 2 C—$CH_3$-группы и, судя по ИК-спектру (1717 $см^{-1}$), кольцо циклопентанона. Кетокислота (III), образующаяся наряду с дикарбоновой к-той (IIIa) при окислении I (Sernagiotto E., Gazz. chim. ital., 1917, 47, 153; 1918, 48, 52), обменивает 2H-атома на D (после превращения COOH в COOD) и содержит $CH_2$-группу рядом с карбонилом (1429 $см^{-1}$). Пиролиз I при 470° приводит к 4-аллил-2,3-диметилциклопентен-2-ону-1 (IV). При контакте с активированной $Al_2O_3$ I переходит частично в изокарвонкамфору (V). При окислении I посредством $C_6H_5CO_3H$ получают изомерные лактоны (VI) и (VII), образующие при восстановлении с $LiAlH_4$ изомерные диолы (VIII) и (IX). Последние неидентичны с диолом (X), полученным восстановлением ($LiAlH_4$) ангидрида IIIa (XI). При контакте с силикагелем (СГ) VI переходит в VII. Кипячение IX с $(CH_3CO)_2O$ в $C_5H_5N$ приводит к непредельному моноацетату (XII), перехо-

дящему при окислении с $OsO_4$ в триол (XIII), расщепляющийся под влиянием $HJO_4$ с образованием $CH_2O$ и оксикетона (XIV). При дегидратации в кислой среде VIII и IX переходят в 1,3-диметил-4-этилбензол (XV). Обсуждаются механизмы фотоциклизации II и р-ции превращения VIII и IX в XV. Строение всех описанных в-в подтверждено ИК-спектрами. Р-р 250 *г* II в 2,5 *л* спирта подвергают действию солнечного света (6,5 месяцев). По описанному методу (см. ссылку выше) выделяют неизмененный II и I, выход 9,4%, т. пл. 101—104° (очищают хроматографированием на СГ, вымывают петр. эф.-$CHCl_3$, затем возгонка), $[\alpha]^{25}D$ 86,9° (*с* 1,02; сп.); семикарбазон, т. пл. 239—240° (разл.; из сп.); оксим, т. пл. 124,8—125,2° (из водн. сп.). Смесь 2,64 *г* I, 0,53 *г* KOH и 7,53 *г* $KMnO_4$ в 400 *мл* воды нагревают 2,5 часа при 100°, непрореагировавшую I отгоняют с паром, продукт р-ции хроматографируют (в $C_6H_6$) на СГ. Смесью $CHCl_3$-этилацетат (4 : 1) вымывают III, выход 40%, т. пл. 197—198° (из бал.), а этилацетатом — IIIa, выход 19%, т. пл. 177,5—178° (из воды). 0,565 *г* IIIa, 0,565 *г* KOH и 0,593 *г* $KMnO_4$ в 30 *мл* воды нагревают 30 мин. на паровой бане. Хроматографированием продукта р-ции на СГ (вымывают $CHCl_3$-этилацетатом) выделяют III, выход 70%. 80 *мг* IIIa и 1,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, $(CH_3CO)_2O$ отгоняют в вакууме и выделяют XI, выход 93%, т. пл. 170—171° (из гексана). Метиловый эфир III (XVI) ($CH_2N_2$ в эфире, 20°, 30 мин.), $[\alpha]^{25}D$ 1,4655; семикарбазон XVI, т. пл. 224,5—225° (разл.; из $CH_3OH$). 100 *мг* XI восстанавливают $LiAlH_4$ (1,3 ммоля) в эфире (кипячение 1,5 часа) до X, выход 55%, т. пл. 162—163° (из гексана). Р-р 270 *мг* I в петр. эфире адсорбируют на 30 *г* $Al_2O_3$ (активность I), выдерживают 12 час., эфиром вымывают неизмененную I, выход 18%, и затем V, выход 43%; семикарбазон, т. пл. 208,5—209,5°. Этилацетатом вымывают неидентифицированное масло, выход 20%. В кислой среде I дает неидентифицированные смеси непредельных кетонов. 118 *мг* I восстанавливают $LiAlH_4$ (1,3 ммоля) в эфире (кипячение 5 час.) до смеси эпимерных карвонборнеолов, т. пл. 168—171° (из гексана, затем возгонка). 62 *мг* I в 1 *мл* *н*-гексана пропускают при 468—470° в атмосфере $N_2$ через трубку со стеклянной насадкой. Получают IV; семикарбазон, т. пл. 172—174° (разл.; из сп., затем возгонка). 1 *г* I, 1,91 *г* $C_6H_5CO_3H$ и 10 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 36 *мл* $C_6H_6$ выдерживают 4 дня в темноте, продукт р-ции хроматографируют (в гексане) на $Al_2O_3$. Гексаном вымывают непрореагировавший I (0,19 *г*), а этилацетатом — VII, выход 60%, т. пл. 65—65,5° (из петр. эф.). Аналогично, но при применении эквимолекулярного кол-ва $C_6H_5CO_3H$ (24 часа), из 3,3 *г* I получают неочищ. VI, выход 68%, т. пл. 49—71°. При окислении в отсутствие *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (5 дней) 1,12 *г* I дают VI с выходом 78% (неочищ.), т. пл. 55—77°. 140 *мг* VI адсорбируют на Cl, смесью петр. эфир-$CHCl_3$ (4 : 1), вымывают VII, выход 95% (неочищ.). 100 *мг* VII восстанавливают $LiAlH_4$ (1,3 ммоля) в эфире (кипячение 12 час.) до IX, т-ра плавления I 100—101° (из эф.). В тех же условиях 135 *мг* VI дают VIII, т. пл. 133—133,5° (из бал.). 363 *мг* IX ацетилируют ($C_5H_5N$, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 12 час.) до моноацетата IX (XVII), $n^{25}D$ 1,4703. В тех же условиях VIII дает диацетат, $n^{25}D$ 1,4620. 100 *мг* IX, 1,23 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,45 *мл* $C_5H_5N$ кипятят 5 час., продукт р-ции хроматографируют на СГ. Смесью гексан-$CHCl_3$ (6 : 1) вымывают XII, выход 47%, $n^{25}D$ 1,4755. $CHCl_3$ вымывают XVII, выход 31%. При применении бóльших кол-в IX выход XII составляет 71%. 17,8 *мг* XII гидрируют с $PtO_2$ в спирте (1,5 часа) до дигидропроизводного XII, выход 83%. Р-р 0,764 *г* XII и 1 *г* $OsO_4$ в $C_5H_5N$ выдерживают 17 дней при 20°, $C_5H_5N$ отгоняют в вакууме, добавляют 12 *мл* спирта, 12 *мл* $C_6H_6$, 7 *г* маннита и р-р 7 *г* KOH в 12 *мл* воды и 22 *мл* спирта, кипятят 7 час., продукт р-ции хроматографируют (в $CHCl_3$) на $Al_2O_3$. $CHCl_3$ вымывают XIII, выход 90%. 213 *мг* XIII в 10 *мл* воды обрабатывают при 0° насыщ. р-ром $NaHCO_3$ (2 *мл*) и р-ром 470 *мг* метапериодата Na в 12 *мл* воды, перемешивают 12 час., продукт р-ции хроматографируют (в петр. эф.-эф., 2 : 1) на $Al_2O_3$, тем же р-рителем вымывают XIV, выход 85%, $n^{25}D$ 1,4870. 198 *мг* IX и 5 *мл* 20%-ной $H_2SO_4$ кипятят 10 мин., продукт р-ции хроматографируют (в эф.) на СГ. Эфиром вымывают масло (60 *мг*), которое, судя по результатам газовой хроматографии, состоит из 3 компонентов в отношении 7 : 2 : 1. Аналогично, но при 2-часовом кипячении,

III R = O, R′ = COOH; IIIa R = CH(COOH), R′ = COOH;

VIII R = CH($CH_2CH_2OH$), R′ = OH;

IX R = C($CH_3$)(OH), R′ = $CH_2CH_2OH$;

X R = CH($CH_2OH$), R′ = $CH_2OH$; XII R = $CH_2$, R′ = $CH_2CH_2OCOCH_3$;

XIII R = C($CH_2OH$)(OH), R′ = $CH_2CH_2OH$; XIV R = O, R′ = $CH_2CH_2OH$;

XVII R = C($CH_3$)(OH), R′ = $CH_2CH_2OCOCH_3$

из 559 *мг* смеси VIII и IX (т. пл. 82—101°) получают XV; тринитропроизводное, т. пл. 126,8—129° (из сп.). Восстановлением 2,4-диметилацетофенона по Клемменсену синтезируют XV, $n^{25}D$ 1,5008. Приведены данные об ИК-спектрах всех полученных в-в и об УФ-спектрах I, III, IX, XIV, XVI. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 21572. Л. Бергельсон

**32585. О терпенах. LXXVIII. Лактонное правило Хадсона — Клайна и его применение в химии терпенов.** Сикора, Романюк (O terpenech. LXXVIII. Hudsonovo — Klyneovo laktonové pravidlo a jeho aplikace v chemii terpenu. Sýkora Vladimír, Romaňuk Miroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 2, 326—329 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 6, 1909—1913 (нем.; рез. русск.)

Применено правило Хадсона — Клайна (см. Hudson C. S., J. Amer. Chem. Soc., 1910, 32, 338; РЖХим, 1955, 28774) для определения конфигурации сесквитерпеновых лактонов на основании их оптич. мол. вращения. В качестве в-в для сравнения предложены легко доступные диолы, полученные из терпеновых лактонов путем восстановления при помощи $LiAlH_4$, соответствующие окиси и углеводороды с тем же скелетом, как исходные лактоны. Установлено, что сантанолид-5,12 а (*MD* +63°, т. пл. 150—151°), сантано-

...лид-5, 12 с (*MD* +218°) (см. РЖХим, 1957, 11823), алантолид-5,12 (*MD* +34°, т. пл. 148°), изотетрагидроалантолактон (*MD* +90°, т. пл. 137°) и гексагидродегидрокостуслактон (*MD*+110°) имеют *D*-конфигурацию,

D-конфигурация ; L-конфигурация

а сантанолид-5,12 в (*MD* —64°) (см. ссылку выше), β-тетрагидроалантолактон (*MD* —53°) и гуайанолид из матрицина имеют L-конфигурацию. Сообщение LXXVII см. РЖХим, 1957, 54490. Jaromír Kučera

32586. О терпенах. **LXXIX. О строении артабсина, прохамазуленогенного вещества из полыни горькой.** **Героут, Долейш, Шорм** (O terpenech. LXXIX. O struktuře artabsinu, prochamazulenogenní látky z pelyňku pravého. Herout Vlastimil, Dolejš Ladislav, Šorm František), Chem. listy, 1957, 51, № 3, 572—578 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 6, 1914—1920 (англ., рез. русск.)

На основании продуктов гидрирования и окисления, их р-ций и ИК-спектров авторами приписана артабсину (I), прохамазуленогенному в-ву из полыни горькой (*Artemisia absinthium* L.) (см. РЖХим, 1955, 34560), вероятная структура 1-оксигуайдиен-2,4(10)-олида-8,12. Однако нельзя совершенно исключить и структуру 4-оксигуайдиен-1,3-олида-8,12 (РЖХим, 1957, 37762). Гидрированием 2,13 *г* I в 10 *мл* спирта над 0,17 *г* $PtO_2$ и хроматографированием на 170 *г* $Al_2O_3$ в $C_6H_6$ получено 1,63 *г* 1-оксигуайен-4(10)-олида-8,12 (дигидроартабсин) (II), т. пл. 133,5—134° (из изопропилового эф.), $[\alpha]^{20}D$ —130° (*с* 1,71; все α в хлф.). Озонированием 150 *мг* II в 5 *мл* лед. $CH_3COOH$ (30 мин., 15°) и гидрированием продукта над 50 *мг* $PtO_2$ получено 110 *мг* оксиоксидолактона (III), т. пл. 160° (из сп.-изопропилового эф.). Окислением 33 *мг* III 50 *мг* $CrO_3$ в 2 *мл* лед. $CH_3COOH$ (12 час., 20°) был получен из нейтр. фракции кетооксидолактон (IV) $C_{15}H_{22}O_4$, т. пл. 145° (из изопропилового эф.), выход 20 *мг*. Гидрированием 5,66 *г* I в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$ над 692 *мг* $PtO_2$ и хроматографированием на 450 *г* нейтр. $Al_2O_3$ были получены 4 продукта: из фракции петр. эфир-$C_6H_6$ (20%) было выделено 50 *мг* гуайанолида-8,12 (V), т. пл. 90° (из петр. эф.), из маточных р-ров получено перегонкой при 148—150°/1,2 *мм* 550 *мг* масла $C_{15}H_{24}O_2$, $n^{20}D$ 1,5009, $d_4^{20}$ 1,0485, $[\alpha]^{20}D$ —13,2°; из $C_6H_6$-фракции получено 290 *мг* 1-оксигуайанолида 8,12 «с» (тетрагидроартабсин «с») (VI «с»), т. пл. 136° (из изопропилового эф.), $[\alpha]^{20}D$ +30,5° (*с* 3,1), из следующих $C_6H_6$-фракций получено 510 *мг* VI «b», т. пл. 158—159° (из сп.-изопропилового эф.), $[\alpha]^{20}D$ —8,9° (*с* 3,38), из фракции $C_6H_6$-эфир (20%) выделено 2,2 *г* (VI «а»), т. пл. 108—109° (из сп.-изопропилового эф.), $[\alpha]^{20}D$ —0°. VI «а», «b» и «с» не окисляются $CrO_3$ в $CH_3COOH$. Дегидратацией 100 *мг* VI «а», 150 *мг* $SOCl_2$ в 1,5 *мл* пиридина (15 час., 0° и 2 часа, 20°) получено 70 *мг* гуайен-?-олида-8,12 (VII), т. кип. 128—129°/1,2 *мм*. Окислением 1 *г* I, 1,5 *г* $KMnO_4$ в р-ре 100 *мл* ацетона, 4 *мл* воды и 1 *мл* $CH_3COOH$ (1,5 часа, 20°) получено из нейтр. фракции 320 *мг* 2,3,4-триокси-1,4-оксидогуайанолида-8,12, т. пл. 188° (из сп.-изопропилового эф.), при окислении которого $NaJO_4$ в воде образуется HCOOH. Приведены ИК-спектры IV, V, VI, «а», «b», «с» и VII. Jaromír Kučera

32587. О терпенах. **LXXX. О строении матрицина, гуайанолида из ромашки аптечной** (*Matricaria chamomilla* L.). **Чекан, Героут, Шорм** (O terpenech. LXXX. O struktuře matricinu, guajanolidu z heřmánku pravého (*Matricaria chamomilla* L.). Čekan Zdeněk, Herout Vlastimil, Šorm František), Chem. listy, 1957, 51, № 4, 756—763 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 6, 1921—1929 (нем., рез. русск.)

Авторами доказано, что матрицин (I) — прохамазуленное в-во из ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.), является по-видимому 1-окси-6-ацетоксигуайдиен-2,4(10)-олидом-8,12. Уже в предыдущих сообщениях было доказано на основании ИК- и УФ-спектров, что I содержит оксигруппу, γ-лактон, ацетоксильную группу и две сопряженные двойные связи (см. РЖХим, 1955, 16437, 35386). Гидрированием I над Pt (из $PtO_2$) в лед. $CH_3COOH$ получены два стереоизомерных продукта гидрогенолиза — 6-ацетоксигуайанолиды-8,12 (**IIа, б**) с т. пл. 115,5° и 123°, что свидетельствует о том, что оксигруппа в I связана с атомом углерода, соседним с двойной связью. Гидрированием I на $PtO_2$ в спирте был получен 1-окси-6-ацетоксигуайанолид-8,12 (тетрагидроматрицин) (III) наряду с небольшим кол-вом дигидроматрицина (IV). **IIа** дает при омылении при помощи $K_2CO_3$ в $CH_3OH$ соответствующий 6-оксигуайанолид-8,12 (V). Аналогично был из III синтезирован 1,6-диоксигуайанолид-8,12 (VI). При омылении этого в-ва NaOH и подкислении был получен исходный продукт. Ацетилированием VI с помощью $(CH_3CO)_2O$ в $C_5H_5N$ был получен III. V окисляли $CrO_3$ в лед. $CH_3COOH$ в 6-кетогуайанолид-8,12 (VII); таким образом было доказано, что ацетильная группа связана со вторичной оксигруппой. Действием этандитиола на VII был синтезирован этилентиокеталь, после обессеривания при помощи скелетного Ni давший жидкий ранее неизвестный гуайанолид (VIII). При восстановлении VIII с помощью $LiAlH_4$ образуется гуайандиол-8,12 (IX), который при дегидрировании при помощи Se дал артемазулен (X), что является доказательством замыкания лактонного цикла между углеродами $C_{(8)}$ и $C_{(12)}$. Восстановлением III при помощи $LiAlH_4$ в эфире был получен лактол (XI). Ожидаемый тетрол (XII) был обнаружен только в небольшом кол-ве в маточных р-рах (при помощи хроматографии на бумаге). XII был синтезирован восстановлением III при помощи $LiAlH_4$ при повышенной т-ре в N-этилпиперидине. XI дает при дегидрировании с помощью Se X, тогда как XII дает в тех же условиях смесь X и линдеразулена (XIII). Возникновение XIII наряду с X из XII является доказательством положений ацетоксильной группы при $C_{(6)}$. III устойчив по отношению к $CrO_3$ в лед. $CH_3COOH$ на холоду, тогда как VI в тех же условиях дает 1-окси-6-кетогуайанолид-8,12 (XIV), что является доказательством того, что свободная оксигруппа в I третичная. Дегидратацией XIV эфиратом $BF_3$ или HCOOH был синтезирован кетогуайен-1(9)-олид-8,12 (XV), двойная связь которого не сопряжена ни с лактонным, ни с кетонным карбонилом, как это показывают ИК- и УФ-спектры. XII не изменяется даже после 70-часового воздействия $HJO_4$. На основании обсуждения УФ- и ИК-спектров и всех эксперим. результатов I была приписана вышеприведенная ф-ла. **IIа, б**, т. пл. 115,5°, $[\alpha]^{20}D$ —6,5° (*с* 10,1; все α в хлф.); т. пл. 123°; $[\alpha]^{20}D$

—9,0° (*c* 4,3). **III**, т. пл. 183—184°, $[\alpha]^{20}D$ +12,5° (*c* 6,8); **IV**, т. пл. 166,5—168°, $[\alpha]^{20}D$ —20,5° (*c* 11,1), выделен из маточных р-ров после кристаллизации **III. IV** можно гидрированием над $PtO_2$ в лед. $CH_3COOH$ превратить в **III. V**, т. пл. 157° (из диизопропилового эф.-петр. эф.), получен из 289 *мг* **IIа** и водно-метанольного р-ра $K_2CO_3$ (стояние 48 час.), выход 221 *мг*. Также из 1,1 *г* **III** получено 0,85 *г* **VI**, т. пл. 138,5—140° (из диизопропилового эф.-ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +33,0° (*c* 0,91). **VII** (218 *мг*), т. пл. 111—112° (из водн. сп.), был получен из 223 *мг* **V** и 66 *мг* $CrO_3$ в лед. $CH_3COOH$ (стояние 48 час. при 0°), выход 218 *мг*. Этилентиокеталь **VII**, т. пл. 145—146° (из сп.), синтезирован из 147 *мг* **VII** и 0,5 *г* этандитиола в присутствии 0,5 *г* эфирата $BF_2$ (стояние 20 мин.), **VIII**, т. кип. 130—135°/0,4 *мм* (баня), $[\alpha]^{20}D$ —52,6° (*c* 3,5), $d_4^{20}$ 1,0525, получен из 153 *мг* предыдущего соединения кипячением 8 час. с 2 *мл* скелетного Ni в диоксане, выход 100 *мг*. **IX**, т. пл. 95—97°, $[\alpha]^{20}D$ —16,7° (*c* 4,3,), синтезирован из 62 *мг* **VIII** восстановлением $LiAlH_4$ в эфире, выход 62 *мг*. При дегидрировании **IX** Se (10 мин., 280—300°) образуется **X. XI**, т. пл. 148—152° (из диизопропилового эф.-ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +80,3° (*c* 0,92), получен из **III** восстановлением $LiAlH_4$ в эфире. Восстановление 300 *мг* **III** 1,2 *г* $LiAlH_4$ в кипящем N-этилпиперидине (4 часа) привело к **XII**, выход 245 *мг*, т. пл. 138—139° (из диизопропилового эф.-ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —11,9° (*c* 0,84). Дегидрированием **XII** Se получают смесь **X** и **XIII** (1 : 1), т. пл. 103—105° (из сп.); тринитробензолат, т. пл. 150—152°. Последнее было доказано при помощи хроматографии на бумаге, $R_f$ для **X** 0,75 (при применении 45%-ной $H_3PO_4$), а для **XIII** 0,30. **XIV**, т. пл. 187,5—189° (из диизопропилового эф.-ацетона), синтезирован из 300 *мг* **VI** и 83 *мг* $CrO_3$ в лед. $CH_3COOH$ (48 час., 0°), выход 268 *мг*. **XV**, т. пл. 100—101° (из диизопропилового эф.), получен из 300 *мг* **XIV** и 5 *мл* эфирата $BF_3$ (стояние 15 мин.), выход 226 *мг*. Для исследования хода р-ций деградации был разработан метод нисходящей хроматографии на бумаге в системе диизопропиловый эфир — вода. Обнаружение проводили насыщ. р-ром $SbCl_3$ в $CHCl_3$, к которому добавляли 20% $SOCl_2$. Пятна были видны лучше всего после нагревания хроматограммы до 90—100°. Значения $R_f$ : **I** 0,64, **III** 0,63, **VI** 0,25, **XI** 0,29, **XII** 0,23, **XIV** 0,52, **XV** 0,74. L. Novotný

32588. **Стереохимия сантонина и родственных ему веществ. Хуан Минь-лун, Чжоу Вэй-шань** Яосюэ сюэбао, Acta Pharmac. Sinica, 1956, **4**, № 1, 73—95 (кит.; рез. англ.)

Обзор, касающийся вопросов относительной и абс. конфигурации сантонина, β-сантонина, артемизина, гипосантонина и десмотропосантонина, рассмотренных в работах Хуан Минь-луна и сотр. (J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 1780; 1944, **66**, 1954; 1948, **70**, 449, 611) и группы японских химиков (Mitsuhashi, J. Pharmac. Soc. Japan, 1951, **71**, 1115; Abe и др., Proc. Japan Acad., 1952, **28**, 425; РЖХим, 1956, 25836, 50939). Библ. 26 назв. С. Ананченко

32589. **Стероиды и родственные соединения. I. Синтез 1,2,3,4,9,10,11β,12α-октагидро-7-метокси-2α,8,11β-триметил-3-кетофенантрена. Робинсон** (Steroids and related compounds. I. Synthesis of 1 : 2 : 3 : 4 : 9 : : 10 : 11β : 12α-octahydro-7-methoxy-2α : 8 : 11β-trimethyl-3-oxophenanthrene. **Robinson** M. J. **Temple**), Tetrahedron, 1957, **1**, № 1/2, 49—66 (англ.)

1,2,3,4,9,10,11β,12α- октагидро -7- метокси- 2α,8,11β-триметил-3-кетофенантрен (**I**) синтезирован несколькими путями, исходя из 6-метокси-5-метилтетралина (**II**). При окислении **II** (Martin, Robinson, J. Chem. Soc., 1943, 491) получают 6-метокси-5-метил-1-тетралон (**III**), выход 66%, т. пл. 110—112°. 33,2 *г* **III** кипятят 2 часа в атмосфере $N_2$ с $CH_3ONa$ (из 11,5 *г* Na) и 125 *мл* $CO(OCH_3)_2$ (**IV**); охлажд. р-р обрабатывают 200 *мл* $CH_3OH$ и 40 *мл* $CH_3J$, размешивают 12 час. при ~ 20° и 30 мин. при кипении и получают 6-метокси-2-карбометокси-2,5-диметил-1-тетралон (**V**), выход 85%, т. пл. 86—89° (из петр. эф.). **V** (40,0 *г*) при кипячении 4 часа с 90 *мл* 12 н. HCl в 150 *мл* $CH_3COOH$ и 30 *мл* воды дает 6-метокси-2,5-диметил-1-тетралон (**VI**), выход 98%, т. пл. 111—113°. К суспензии 15,0 *г* **VI** в 150 *мл* *трет*-$C_4H_9OH$, содержащей *трет*-$C_4H_9OK$ (из 1,5 *г* K), прибавляют при 30° в токе $N_2$ р-р 5,0 *г* $CH_2{=}CHCN$ в 5 *мл* *трет*-$C_4H_9OH$, размешивают 4 часа и выделяют 2-(2′-цианэтил)-6-метокси-2,5-диметил-1-тетралон (**VII**), выход 92—95%, т. пл. 96—98° (из $CH_3OH$). **VII** (16,25 *г*) при кипячении 1 день с 10 *г* KOH в 100 *мл* водн. $CH_3OH$ (1 : 1) дает 2-(2′-карбоксиэтил)-6-метокси-2,5-диметил-1-тетралон (**VIII**), **VIII** · $H_2O$, т. пл. 86—91° (из разб. $CH_3COOH$), **VIII**, т. пл. 92—93°; метиловый эфир (**IX**), выход 92—95% (на **VII**), т. пл. 101—102,5° (из $CH_3OH$). Смесь 28,7 *г* **IX**, $CH_3ONa$ (из 50 *г* Na), 150 *мл* метилацетата и 50 *мл* эфира упаривают за 12 час. в атмосфере $N_2$; остаток выдерживают 2 часа при 80° и затем кипятят 18 час. в 300 *мл* HCOOH; продукт р-ции кипятят 1 час с 10 *г* NaOH в 50 *мл* воды и 200 *мл* $CH_3OH$ и разбавлением смеси водой выделяют 1,2,3,9,10,11-гексагидро-7-метокси-8,11-диметил-3-кетофенантрен (**X**), очищ. от **VIII** промывкой горячей водой, выход 82%, т. пл. 157—159° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 239—241° (разл.; из этилацетата); семикарбазон, т. пл. 262—266° (разл.; из $CH_3COOH$). При применении *трет*-$C_4H_9OK$ и *трет*-бутилацетата наблюдается лишь переэтерификация **IX** с образованием *трет*-бутилового эфира **VIII**, т. пл. 117—119° (из $CH_3OH$). Из **VI** и йодметилата 1-диэтиламинобутанона-3 **X** получен с выходом 1%. Осуществить гидроксилирование **X** у $C_2$ действием $SeO_2$ и $Pb(OCOCH_3)_4$ не удалось. При бромировании 0,256 *г* **X** 0,160 *г* $Br_2$ в 3 *мл* $CH_3COOH$ в присутствии 0,20 *г* $CH_3COONa$ образуется 1,2,3,9,10,11-гексагидро-6(?)-бром-7-метокси-8,11-диметил-3-кетофенантрен (**XI**), выход 80%, т. пл. 162,6—164° (из $CH_3OH$) ; ДНФГ, т. пл. 200—211° (разл.; из этилацетата). **XI** при дальнейшем бромировании (т-ра 50°) дает 1,2,3,9,10,11-гексагидро-6(?), *x*-дибром-7-метокси-8,11-диметил-3-кетофенантрен, выход 45%, т. пл. 148—151°; ДНФГ, т. пл. 250—252° (из этилацетата). Бромирование 1,02 *г* **X** 2,0 *г* $Br_2$ (85—90°, 2 часа) приводит к 1,2,3,9,10,11-гексагидро-2ξ,6(?), *x*-трибром-7- метокси-8,11 -диметил-3- кетофенантрену, выход 5%, т. пл. 195—197° (из бзл.-петр. эф.). К суспензии 3,07 *г* **X** в 80 *мл* *трет*-$C_4H_9OH$, содержащего *трет*-$C_4H_9OK$ (из 1,0 *г* K), прибавляют в токе $N_2$ 5 *мл* *трет*-$C_4H_9ONO$; смесь выдерживают 1 день при 30° и обычным образом выделяют 1,2,3,9,10,11-гексагидро-7-метокси- 8,11-диметил-2- оксимино-3- кетофенантрен (**XII**), выход 87%, т. пл. 274° (разл.; из $CH_3COOH$). Гидролизовать оксиминогруппу в **XII** не удалось. 1,02 *г* **X** кипятят 4 часа с $CH_3ONa$ (из 0,3 *г* Na) в **IV**, непрерывно добавляя и отгоняя **IV** (20—30 *мл*) и получают 1,2,3,9,10,11β-гексагидро-7-метокси-2α-карбометокси-8,11β-диметил-3-кетофенантрен (**XIII**), выход 92%, т. пл. 170—173° (из бзл.-петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 219—221° (из этилацетата). **XIII** (из 5,12 *г* **X**) при кипячении 12 час. с 10 *мл* $CH_3J$ дает смесь 1,2,3,9,10,11β-

$H_3C$ $CH_3$ R $CH_3$ $CH_3O$ O

I R=H, XXVII R=$COOCH_3$

$CH_3$ $CH_3$ $CH_3O$ X

гексагидро-7- метокси-2α -карбометокси- 2β,8,11β-триметил-3-кетофенантрена (**XIV**, к-та **XV**) и его 2β-эпимера (**XVI**), разделенную кристаллизацией из $CHCl_3$-$CH_3OH$ (1 : 5); **XIV**, выход 72%, т. пл. 192,5—194°; **XVI**, выход 12%, т. пл. 161—164° (из бзл.-петр. эф.). При бромировании **XIV** аналогично **X** получают 6-бромзамещ. **XIV**, т. пл. 190—192° (из сп.). 0,72 *г* **XIV** кипятят ~24 часа с 1,0 *г* NaOH в 25 *мл* $CH_3OH$ и 5 *мл* воды и получают 1,2,3,9,10,11β-гексагидро-7-метокси-2α,8,11β-триметил-3-кетофенантрен (**XVII**), выход 95%, т. пл. 160,5—162,5° (из $CH_3OH$); ДНФГ, т. пл. 222—224° (из этилацетата). Если р-цию прервать через 12 час., то из р-ра выкристаллизовывается тригидрат Na-соли **XV** (**XVIII**), выход 12%. **XVI** и **XVIII** при щел. гидролизе дают **XVII**. К р-ру 0,51 *г* **X** в смеси 10 *мл* диоксана, 10 *мл* эфира, 2 *мл* спирта и 150 *мл* жидкого $NH_3$ прибавляют за 20 мин. 0,2 *г* Li и получают 1,2,3,4,9,10,11β,12α-октагидро-3β-окси-7-метокси-8,11β-диметилфенантрен (**XIX**), выход 40%, т. пл. 154—157° (из $CH_3OH$); ацетат, т. пл. 93—94° (из $CH_3OH$). **XIX** получен также при гидрировании 0,51 *г* **X** в 40 *мл* $CH_3OH$ при ~ 20° в присутствии 0,25 *г* 5%-ного $Pd/SrCO_3$, выход 60%. При восстановлении 1,0 *г* **X** 0,3 *г* $NaBH_4$ в водн. $CH_3OH$ (30°, ~ 12 час.) получают 1,2,3,9,10,11β-гексагидро-3β-окси-7-метокси-8,11β-диметилфенантрен (**XX**), выход 82—86%, т. пл. 159—161° (из $CH_3OH$). **XX** (0,80 *г*) при гидрировании в спирте в присутствии 0,8 *г* 5%-ного $Pd/SrCO_3$ (~ 20°) дает **XIX, выход 99%. Р-р 0,51 *г* X в 5 *мл*** $C_6H_5CH_3$ и 15 *мл* эфира прибавляют к 0,040 *г* Li в 50 *мл* жидкого $NH_3$ и размешивают 4 часа; полученную смесь 1,2,3,4,9,10,11,12β-октагидро-7-метокси-8,11-диметил-3-кетофенантрена (**XXI**) и его 12α-эпимера (**XXII**) растворяют в 5 *мл* кипящего $CH_3OH$, содержащего следы HCl; при охлаждении из р-ра выкристаллизовывается диметилкеталь **XXII** (**XXIII**), выход 50%, т. пл. 115—117°. **XXIII** при кипячении с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в ацетоне дает **XXII**, выход 85%, т. пл. 140—141°; ДНФГ, т. пл. 221—223° (из этилацетата). Смесь **XXI** и **XXII** разделена кристаллизацией из $CH_3OH$ и механич. разборкой кристаллов; **XXI**, т. пл. 99—101°. **XXII** получают также окислением 0,5 *г* **XIX** 0,5 *г* $CrO_3$ в $C_5H_5N$ (~ 20°, 12 час.), выход 80%. **XXII** (0,50 *г*) при кипячении 4 часа с $CH_3ONa$ (из 0,2 *г* Na) и 15 *мл* **IV** дает 1,2,3,4,9,10,11β,12α-октагидро-8-метокси-2α- карбометокси- 8,11β-диметил-3-кетофенантрен (**XXIV**), выход 98%, т. пл. 150—151° (из $CH_3OH$). Р-р 4,73 *г* **XIV** в 80 *мл* тетрагидрофурана и 100 *мл* $CH_3OH$ обрабатывают при 50° $KBH_4$ (3,0 *г* в 10 *мл* воды), смесь выдерживают 30 мин. при 50° и 12 час. при ~ 20° и выделяют 1,2,3,9,10,11β-гексагидро-3β-окси-7 -метокси-2α -карбометокси -2β,8,11β-триметилфенантрен (**XXV**), выход 90%, т. пл. 182—184° (из хлф.-$CH_3OH$). При гидрировании **XXV** (аналогично **XX**, т-ра 50—60°) получают 1,2,3,4,9,10,11β,12α-октагидро-3β- окси- 7-метокси- 2α- карбометокси- 2β.8.11β-триметилфенантрен (**XXVI**), выход 85%, т. пл. 200—202° (из хлф.-$CH_3OH$). Р-р 0,30 *г* **XXIV** в 10 *мл* $CH_3OH$ обрабатывают $CH_3ONa$ (из 0,3 *г* Na) и 2,5 *мл* $CH_3J$ и смесь выдерживают 12 час. при 20°; при кристаллизации продукта р-ции из $CHCl_3$-$CH_3OH$ (1 : 4) получают 1,2,3,4,9,10,11β,12α-октагидро-7-метокси-2α-карбометокси-2β,8,11β-триметил-3-кетофенантрен (**XXVII**, 2α-эпимер **XXVIII**), выход 55%, т. пл. 173—175° (из $CH_3OH$); из маточного р-ра выделяют **XXVIII**, т. пл. 168—169,5°. **XXVII** получают также при окислении 2,65 *г* **XXVI**, 2,5 *г* $CrO_3$ в $C_5H_5N$ (сначала при 30°, затем 36 час. при ~ 20°), выход 94%. **XXVII** (1,0 *г*) при кипячении 16 час. с 5 *мл* 10 н. HCl в 12,5 *мл* $CH_3COOH$ и 2,5 *мл* воды дает **I**, выход 85%, т. пл. 126—128° (из $CH_3OH$); ДНФГ, т. пл. 198—202° (из этилацетата); при щел. гидролизе **XXVII** (аналогично **XIV**) выход **I** 90—95%. Р-р 0,54 *г* **XVII** в 5 *мл* $C_6H_5CH_3$ и 10 *мл* эфира прибавляют к 0,04 *г* Li в 100 *мл* жидкого $NH_3$, через 2 часа добавляют 0,02 *г* Li и смесь выдерживают 4 часа; продукт р-ции кипятят 3 часа с 2 *мл* $(CH_2OH)_2$ и 0,02 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 50 *мл* $C_6H_6$, непрерывно отгоняя воду с добавляемым $C_6H_6$ (~400 *мл*); остаток после упаривания полученного р-ра перекристаллизовывают из смеси эфира и $CH_3OH$ и получают этиленкеталь **I** (**XXIX**), выход 50%, т. пл. 100—102°; при гидролизе в-ва, выделенного из маточного р-ра, получают 1,2,3,4,9,10,11β,12β-октагидро-7-метокси-2ξ,8,11β-триметил-3-кетофенантрен, выход 10%, т. пл. 137—140° (из $CH_3OH$). **XVII** восстанавливают аналогично **XIV** $KBH_4$ (т-ра 30°), продукт р-ции (выход 30%, т. пл. 160—163°) гидрируют при 20° в $CH_3OH$ в присутствии 5%-ного $Pd/SrCO_3$ и получают 1,2,3,4,9,10,11β,12β- октагидро-7- метокси- 3β- окси-2α,-8,11β-триметилфенантрен (**XXX**), выход 22%, т. пл. 162—163° (из хлф.-$CH_3OH$). **XXX** при окислении аналогично **XIX** дает **I**, выход 70%. Для **X**, **XII—XIV**, **XVI**, **XVII—XX** и **XXV** приведены данные УФ-спектров, а также описаны цветные р-ции, наблюдающиеся при действии кислотных реагентов. Для ряда в-в рассмотрена взаимосвязь между пространственным строением и стереоселективностью гидрирования.

В. Коптюг

**32590. Полный синтез эстрона и 14-изоэстрона.** Джонсон, Кристиансен, Айрленд (A total synthesis of estrone and 14-isoestrone. Johnson William S., Christiansen Robert G., Ireland Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1995—2005 (англ.)

Осуществлен полный синтез *dl*-14-изоэстрона (**I**) и метилового эфира *dl*-эстрона (**II**). К размешиваемому р-ру 196 *г* анизола в 653 *мл* безводн. $(CHCl_2)_2$ прибавляют при 0° 425,6 *г* $AlCl_3$ и затем 231,2 *г* $CH_3OCO(CH_2)_3COCl$, реакционную массу размешивают 3,5 часа при 0° и оставляют на 12 час., продукт р-ции метилируют кипячением ~ 12 час. с 153,6 *г* $CH_3OH$ и 4,8 *мл* конц. $H_2SO_4$ в 480 *мл* $C_2H_4Cl_2$ и получают метиловый эфир γ-анизоилмасляной к-ты (**III**, **IV** — к-та), выход 77%, т. пл. 52—54° (из эф.-петр. эф.). **III** конденсацией Штоббе и последующим омылением переводят (см. Johnson W. S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2395) в 5-*n*-анизил-6,7-дикарбоксигептен-5-овую к-ту (**V**), т. пл. 163°. Положение двойной связи в **V** подтверждается образованием **IV** (выход 1,15 *г*, т. пл. 138—140°) при окислении **V** $KMnO_4$ при 5° в р-ре $K_2CO_3$. **V** восстанавливают сплавом Ni и Al в р-ре NaOH (см. ссылку) и полученную 5-*n*-анизил-6,7-дикарбоксигептановую к-ту (54 *г*) переводят кипячением 81 час с 48 *г* $CH_3OH$, 4 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 150 *мл* $C_2H_4Cl_2$ в триметиловый эфир (**VI**), выход 91%, т. кип. 196—206°/0,35 *мм*, $n^{25}D$ 1,5040 (при метилировании $CH_2N_2$, т. кип. 208—212°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,5022). Р-р 79,8 *г* **VI** и 2 *мл* $CH_3OH$ в 100 *мл* абс. $C_6H_6$ прибавляют за 1 час к кипящей суспензии 11,62 *г* NaH в 400 *мл* абс. $C_6H_6$ (атмосфера $N_2$); после выделения 90% $H_2$ (3—4 часа) смесь охлаждают до 0°, обрабатывают 5 *мл* $CH_3OH$ для разложения NaH и 85 *мл* $CH_3J$, размешивают 30 мин. при 0°, оставляют на 12 час. и затем кипятят 2 часа еще с 35 *мл* $CH_3J$;

II, XI, XVIII, XXII, XXVIII

XI, XVIII, XXII, XXVIII, R = $COOCH_3$, R′ = $CH_2COOCH_3$. XVIII R″ = O; XXII R″ = $H_2$

продукт р-ции кристаллизуют из эфира (0°) и получают метиловый эфир 6β-*n*-анизил-3α-карбометокси-2-кето-3β-метилциклогексануксусной-1α к-ты (**VII**, к-та **VIII**), выход 36%, т. пл. 95—95,5° (из петр. эф.). Маточный р-р упаривают и из остатка (38 *г*) после частичного омыления действием NaOH (124 *мл* 0,969 н. р-ра в 400 *мл* $CH_3OH$, ~20°, 1 неделя) выделяют **VIII**, выход 7%, т. пл. 178—180°, и 6β-*n*-анизил-3β-карбометокси-2-кето-3α-метилциклогексануксусную-1α к-ту (**IX**), выход 29%, т. пл. 141—142° (из бал.-петр. эф.). При циклизации **VI** (77,6 *г*) в присутствии избытка NaH (20,4 *г*) и последующем метилировании образуется метиловый эфир 6β-*n*-анизил-3-карбометокси-2-кето-1,3-диметилциклогексануксусной-1 к-ты (?), выход 15 *г*, т. кип. 200—210°/0,5 *мм*, т. пл. 66,8—67,6° (из петр. эф.); к-та, т. пл. 140—140,8° (из бзл.-петр. эф.). 0,5 *г* **VII** омыляют действием NaOH (1,5 *мл* 1 н. р-ра) в 20 *мл* $CH_3OH$ (~20°, 1 неделя) и получают **VIII**, выход 0,425 *г*, т. пл. 181—183° (из $CH_3OH$). При кипячении 1 *г* **VIII** 48 час. с 12,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *мл* $CH_3COCl$ получают лактон енольной формы **VIII**, выход 62%, т. пл. 117—117,4° (из $CH_3OH$). Смесь 13 *г* **VII**, 12 *г* Zn-фольги, 0,3 *г* йода, 6 *мл* $BrCH_2COOCH_3$ (**X**), 250 *мл* абс. $C_6H_6$ и 250 *мл* абс. эфира размешивают при 70° в атмосфере $N_2$, периодически прибавляя Zn-фольгу (5 раз по 6 *г* через 1 час) и **X** (2 раза по 3 *мл* через 2 часа), охлаждают до 0° и комплекс разлагают $CH_3COOH$; из продуктов р-ции (а) дробной кристаллизацией из эфира выделяют лактон 6β-*n*-анизил-3α-карбометокси-2β-карбометоксиметил-2α-окси-3β-метилциклогексануксусной-1α **к-ты** (**XI**), выход 29%, т. пл. 112,5—113° (из петр. эф.), и метиловый эфир 6β-*n*-анизил-3α-карбометокси-2α-карбометоксиметил-2β -окси- 3β- метилциклогексануксусной-1α к-ты (**XII**, к-та **XIII**), выход 28%, т. пл. 101,2—101,9° (из петр. эф.). **XII** (3,49 *г*) при нагревании 4 часа при 100° в 10 *мл* 98—100%-ной HCOOH превращается в лактон **XIII** (**XIV**), выход 94%, т. пл. 136,5—137° (из петр. эф.). Р-р 5,85 *г* **XI** в 200 *мл* $CH_3OH$ кипятят 1 час (или выдерживают 1 неделю при ~20°) с 16 *мл* 0,969 н. NaOH и получают метиловый эфир 5β-*n*-анизил-2α-карбометокси-6α-карбоксиметил-2β-метилциклогексилиден-1-уксусной к-ты (**XV**), выход 77%, т. пл. 121,1—121,9° (из бзл.-петр. эф.); метиловый эфир **XV**, т. пл. 75,2—75,8° (из петр. эф.). В аналогичных условиях (кипячение 1,5 часа) из **XIV** образуется **XV**, выход 40%, и **XIII**, выход 9%, т. пл. 181,3—182,8° (разл.; из $CH_3OH$). **XV** получен также непосредственно из смеси (а) с выходом 39%. 4,10 *г* **XV** гидрируют при 20° в 110 *мл* спирта над 0,5 *г* 30%-ного $Pd/SrCO_3$ и получают 6β-*n*-анизил-3α-карбометокси-2α- карбометоксиметил -3β -метилциклогексануксусную-1α к-ту (**XVI**), выход 79%, т. пл. 173,8—174,3° (из бзл.); метиловый эфир, т. пл. 115—115,5°, и 2β-эпимер **XVI** (**XVII**), выход 5%, т. пл. 126—126,4° (из бзл.-петр. эф.), разделенные кристаллизацией из $C_6H_6$. Р-р хлорангидрида **XVII** (из 0,3 *г* **XVII** и 0,5 *мл* $SOCl_2$ в 5 *мл* $CH_2Cl_2$ в присутствии $C_5H_5N$, ~20°, 2 часа) в 5 *мл* $CH_2Cl_2$ прибавляют за 5 мин. к суспензии (0°) 0,38 *г* $AlCl_3$ в 10 *мл* $CH_2Cl_2$; реакционную массу размешивают 2 часа при 0° и 2 часа при ~20°, разлагают конц. HCl и выделяют метиловый эфир 2α-карбометокси-9-кето-7-метокси-2β-метил- 1,2,3,4,4аα,9,10,10аβ- октагидрофенантренуксусной-1β к-ты (**XVIII**, 1α-эпимер **XIX**), выход 77%, т. пл. 104,2—104,6° (из $CH_3OH$). Аналогично из **XV** получают метиловый эфир 2α-карбометокси-9-кето-7-7-метокси- 2β- метил-1,2,3,4,4аα,9,10,10аβ- октагидрофенантрилиден-1-уксусной к-ты (**XX**), выход 88%, т. пл. 147,8—148,4° (из $CH_3OH$); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 270,4—271,2° (разл.; из хлф.-этилацетата). **XX** (0,8 *г*) при гидрировании при ~20° в этилацетате над 0,2 *г* 30%-ного $Pd/SrCO_3$ дает метиловый эфир 2α-карбометокси-9-окси-7-метокси-2β-метил-1,2,3,4,4аα,9,10,10аβ- октагидрофенантренуксусной -1β к-ты (**XXI**), выход 56%, т. пл. 113,5—115° (из $CH_3OH$); бензоат, т. пл. 133,2—133,8° (из $CH_3OH$). **XXI** (0,25 *г*) при окислении по Оппенауеру 3 *мл* циклогексанона и 0,3 *г* (*изо*-$C_3H_7)_3Al$ в толуоле превращается в **XVIII**, выход 0,188 *г*. При гидрировании 0,125 *г* **XVIII** при 20° в 20 *мл* $CH_3COOH$ в присутствии 0,1 *г* 30%-ного Pd/C и 0,1 *мл* 60%-ной $HClO_4$ получают метиловый эфир 2α- карбометокси-7- метокси- 2β- метил- 1,2,3,4,4аα,9,10,10аβ-октагидрофенантренуксусной-1β к-ты (**XXII**, к-та **XXIII**), выход 93%, т. пл. 99,6—99,9° (из $CH_3OH$). Аналогично из **XX** получают метиловый эфир 2α-карбометокси- 7-метокси -2β- метил- 1,2,3,4,4аα,9,10,10аβ-октагидрофенантрилиден-1-уксусной к-ты (**XXIVа**), выход 76%, т. пл. 112—112,2° (из $CH_3OH$). Полученное ранее (Anner G., Miescher K., Helv. chim. acta., 1949, **32**, 1957) в-во с т. пл. 113—115° (**XXIVб**) оказалось геометрич. изомером **XXIVа.** При гидрировании 0,699 *г* **XXIVа** в 50 *мл* этилацетата при 20° над 0,5 *г* 30%-ного $Pd/SrCO_3$ получают **XXII**, выход 0,586 *г* (то же при гидрировании **XXIVб**). Аналогично превращению **XVII** → **XVIII** → **XXII** из **XVI** через **XIX** (выход 94%, т. пл. 153,6—154° (из $CH_3OH$)) получают метиловый эфир 2α-карбометокси-7-метокси-2β-метил-1,2,3,4,4аα,9,10,10аβ- октагидрофенантренуксусной -1α к-ты (**XXV**, к-та **XXVI**), выход 84%, т. пл. 89,5—90° (из $CH_3OH$). При циклизации **XVI** действием безводн. HF или по Фриделю — Крафтсу в $C_6H_6$ образуется полиморфная форма **XIX**, выход 30% и 57%, т. пл. 145,4—145,8° (из $CH_3OH$); оксим, т. пл. 158—158,6° (из $CH_3OH$). **XXV** (0,81 *г*) при кипячении 16 час. с 2,55 *мл* 0,969 н. NaOH в 20 *мл* $CH_3OH$ превращается в **XXVI**, выход 73%, т. пл. 167—167,8° (из $CH_3OH$). Р-р хлорангидрида **XXVI** (из 0,25 *г* **XXVI**) в 2 *мл* $C_6H_6$ обрабатывают (0°, 16 час.) эфирным р-ром $CH_2N_2$ (из 2 *г* N-нитрозометилмочевины) и р-ритель отгоняют, к р-ру остатка в 15 *мл* $CH_3OH$ прибавляют при 55° за 1 час 0,35 *г* сухого $Ag_2O$, кипятят 1 час, добавляют 0,15 *г* $Ag_2O$ и кипятят еще 2 часа; продукт р-ции омыляют кипячением с 5 *мл* 50%-ного р-ра KOH в 5 *мл* $CH_3OH$ и получают 2-(2α-карбокси-8-метокси- 2β- метил-1,2,3,4,4аα,9,10,10аβ- октагидрофенантрен-1α)-пропионовую к-ту (**XXVII**), выход 0,142 *г*, т. пл. 233,5—234,5°. Аналогично из **XXII** через **XXIII** [выход 75%, т. пл. 175,8—176,6° (из $CH_3OH$)] получают метиловый эфир *dl*-гомомарианолевой к-ты (**XXVIII**), выход 0,194 *г* (из 0,328 *г* **XXIII**), т. пл. 224,2—226,8° (из этилацетата). При пиролизе 0,077 *г* **XXVII** и 0,08 *г* $PbCO_3$ (300°/0,05 *мм*, 20 мин.) образуется метиловый эфир **I** (**XXIX**), который отгоняют при 200°/0,05 *мм*, выход 79%, т. пл. 120,6—121° (из $CH_3OH$), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 267,5—268,5° (разл.; из хлф.-этилацетата). Аналогично из **XXVIII** получают **II**, т. пл. 143,2—144,2° (из $CH_3OH$). **XXIX** (0,07 *г*) при нагревании (205—210°, 40 мин., $N_2$) с 1,5 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ дает **I**, выход 90%, т. пл. 215,8—216,8° (из $CH_3OH$). Проведено изыскание других путей синтеза **VII.** При конденсации 20 *г* **III** с 37,2 *г* $(CH_2COOCH_3)_2$ в 200 *мл* абс. $C_6H_6$ при 40° в присутствии 10,56 *г* NaH получают 6-*n*-анизил-3-карбометокси-2-кетоциклогексен-6-уксусную-1 к-ту (**XXX**), выход 58%, т. пл. 168—168,6° (из этилацетата). При проведении р-ции в *трет*-$C_4H_9OH$ в присутствии 2 *экв* *трет*-$C_4H_9OK$ (~20°, 7 дней) выход **XXX** 49%; при применении 4 *экв* *трет*-$C_4H_9OK$ в кипящем *трет*-$C_4H_9OH$ из **III** образуется 6-*n*-анизил-2-кетоциклогексен-6-уксусная-1 к-та, выход 48%, т. пл. 135—137°; метиловый эфир (**XXXI**), т. пл. 93—93,5° (из этилацетата-петр. эф.). Превращение **XXX** в **VII**, выход 36% (см. Turner D. L., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1284). Тетрагидро-

пираниловый эфир **XXX** (из 25,44 *г* **XXX** и 33,6 *г* дигидропирана) при метилировании (1,92 *г* NaH, 114 *г* $CH_3J$, ~20°) в $C_6H_6$ и последующем омылении дает 6-*n*-анизил-3-карбометокси-2-кето-3-метилциклогексен-6-уксусную-1 к-ту (**XXXII**), выход 73%, т. пл. 129,5—130,5° (из бзл.-петр. эф.). При гидрировании **XXXII** при ~20° в спирте над Pd/C получают γ-лактон 6-*n*-анизил-3-карбометокси-2-окси-3-метилциклогексен-6-уксусной-1 к-ты (**XXXIII**), выход 49%, т. пл. 109—110,5° (из эф.-петр. эф.), и **IX**, выход 27%, разделенные хроматографией. При гидрировании метилового эфира **XXXII** при ~20° в абс. $CH_3OH$ над Pd/C и последующем омылении продукта р-ции **IX** получен с выходом 85%. **XXXII** (1,6 *г*) переводят кипячением 3,5 часа с 8 *мл* $CH_3COCl$ в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в лактон диенольной формы (**XXXIV**), выход 69%, т. пл. 132—134,5° (из бзл.-петр. эф.), при гидрировании которого при ~20° в $C_6H_6$ над Pd/C получают лактон енольной формы 6β-*n*-анизил-3β-карбометокси-3α-метил-2-кетоциклогексануксусной-1 к-ты (**XXXV**), выход 94%, т. пл. 127,6—128,5° (из бзл.-петр. эф.). **XXXV** (0,28 *г*) при частичном омылении дает **IX**, выход 0,24 *г*. Смесь 0,5 *г* **XXXIV**, 0,16 *мл* 37,5%-ного р-ра $H_2O_2$ и 2 *мл* 100%-ной HCOOH встряхивают 7 час. при ~20°; продукт р-ции омыляют действием *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в $CH_3OH$ при ~20° и получают лактон енольной формы 6-*n*-анизил-3-карбометокси-5,6-диокси-2-кето-3-метилциклогексануксусной-1 к-ты, разделенный кристаллизацией из этилацетата и хроматографией на $SiO_2$ на два стереоизомера: **XXXVIa**, т. пл. 172,4—173,3°, и **XXXVIб**, т. пл. 148—150°. Приведены данные УФ-спектров для **IX, XV, XXIVa, XXV, XXXI—XXXVIa,б** и ИК-спектров для **XI—XIV, XXII, XXIV, XXV, XXX, XXXI, XXXIII, XXXV, XXXVIa.** Все т-ры плавления исправлены.

В. Коптюг

32591. **Метиловый эфир 14-изоэстрона и его идентичность продукту полного синтеза. Джонсон, Джонс** (14-isoestrone methyl ether and its identity with totally synthetic material. Johnson William S., Johns William F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 2005—2009 (англ.)

Строение *dl*-14-изоэстрона, полученного в предыдущем сообщении (см. пред. реф.), подтверждено встречным синтезом его метилового эфира (I), исходя из метилового эфира эстрона (II). Р-р 5,96 *г* **II** и 1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ (**III**) в 90 *мл* изопропенилацетата перегоняют на колонке так, чтобы через 14 час. в колбе осталось 50 *мл* р-ра, продукт р-ции хроматографируют на 90 *г* флорекса и вымыванием петр. эфиром выделяют ацетат енольной формы **II** (**IV**), выход 5,8 *г*, т. пл. 114,5—115° (из петр. эф. и $CH_3OH$). **IV** (0,77 *г*) при бромировании 0,427 *г* $Br_2$ в 45 *мл* $CCl_4$ при 0° в присутствии 0,5 *г* безводн. $K_2CO_3$ дает метиловый эфир 16-бромэстрона (**V**), выход 91%, т. пл. 176—177° (из $CH_3OH$); в тех же условиях, но в отсутствие $K_2CO_3$ из **IV** образуются **II, V** (выход 57%) и метиловый эфир 2(?),16-дибромэстрона (**VI**), т. пл. 236—238° (из $CH_3OH$). 0,690 *г* **V** кипятят 30 час. с 6 *мл* $(CH_2OH)_2$ и 0,12 *г* **III** в 30 *мл* толуола, непрерывно удаляя воду, и получают этиленкеталь **V** (**VII**), выход 0,505 *г*, т. пл. 198—200° (из $CH_3OH$). **VII** (0,635 *г*) при кипячении 16 час. в атмосфере $N_2$ с *трет*-$C_4H_9OK$ (из 0,40 *г* K; следы *трет*-$C_4H_9OH$ удалялись отгонкой с ксилолом) в 40 *мл* ксилола дает этиленкеталь метилового эфира 15,16-дегидроэстрона (**VIII**, кетон **IX**), выход 75%, т. пл. 125—126° (из $CH_3OH$). 80 *мг* **VIII** обрабатывают 4 *мг* **III** в 6 *мл* ацетона и 1 *мл* воды (~20°, 1 час) и получают **IX**, выход 68%, т. пл. 180—181° (из эф. и *изо*-$C_3H_7OH$). При гидрировании **IX** (25 *мг*) при ~20° в спирте над 10%-ным Pd/C образуется **II**, выход 22 *мг*. 61 *мг* **IX** кипятят 15 мин. с 40 *мг* **III** в 3 *мл* $C_6H_6$ и из продуктов р-ции хроматографией на 6 *г* флорекса (вымывание смесями петр. эф. и $C_6H_6$) выделяют метиловый эфир 14,15-дегидроэстрона (**X**, кристаллизуется с 0,5 $H_2O$), выход 52%, т. пл. 103—104° (из разб. $CH_3OH$ и петр. эф.), и метиловый эфир 15,16-дегидро-14-изоэстрона (**XI**), выход 20%, т. пл. 101—102° (из разб. $CH_3OH$). При попытке изомеризовать **IX** (40 *мг*) действием NaOH (2 капли 5%-ного р-ра) в 2 *мл* $CH_3OH$ (~20°, 15 мин.) получен метиловый эфир 15-метоксиэстрона, выход 50%, т. пл. 132—133° (из эф.). При кипячении 80 *мг* **VIII** 2 часа с 50 *мг* **III** в 20 *мл* ацетона образуется метиловый эфир 8,9-дегидро-14-изоэстрона (**XII**), выделенный хроматографией на $SiO_2$ (вымывание петр. эф.-$C_6H_6$, 1 : 1), выход 11%, т. пл. 107—109° (из $CH_3OH$). 0,026 *г* **X** гидрируют в 15 *мл* спирта при ~20° над 0,15 *г* 10%-ного Pd/C и получают **I**, очищ. кристаллизацией из $CH_3OH$, выход 18 *мг*, т. пл. 114—115°, $[\alpha]^{26}D$ +156° (*c* 1,02; хлф.). **XI** (9 *мг*) в этих же условиях также дает **I**, выход 7 *мг*. Проведение синтеза **I**, исходя из диацетата енольной формы эстрона (**XIII**), осложняется сольволизом ацетоксигруппы в получаемых в-вах. **XIII** получен из эстрона (1 *г*) в условиях превращения **II** в **IV**, выход 0,87 *г*, т. пл. 149—151° (из $CH_3OH$), и переведен бромированием в $CCl_4$ при 0° в ацетат 16-бромэстрона, выход 76%, т. пл. 168—170° (из $CH_3OH$). Приведены данные УФ-спектров для **I, V, VI, IX—XI** и данные ИК-спектров для **IX—XII**. В. Коптюг

32592. **Исследования в области стеринов. VII. Исследование витамина D и родственных соединений. VI. Синтез и свойства дигидротахистерина₃. Влирвут, Вестерхоф, Бёйсман, Хавинга** (Investigations on sterols. VII. Studies on vitamin D and related compounds. VI. The synthesis and properties of dihydrotachysterol₃. Vliervoet J. L. J. van de, Westerhof P., Buisman J. A. Keberling, Havinga E.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 9—10, 1179—1186 (англ.)

Восстановление холекальциферола Na и спиртом приводит к смеси, из которой выделены дигидровитамин $D_3$ I и дигидровитамин $D_3$ II (**I**). Выделить из этой смеси дигидротахистерин₃ (**II**) в кристаллич. виде не удалось. Для получения **II** тахистерин₃ (**III**) восстанавливают Li в жидком $NH_3$ (—60°) и продукт р-ции хроматографируют на $Al_2O_3$. Петр. эфиром вымывают фракцию с $\lambda_{макс}$ 251 *мμ* (ε 997), которая легко дает 4-фенилбензоат **II** (**IV**), т. пл. 107—108° (из ацетона-$CH_3OH$, 3 : 1). Омылением **IV** получают **II**, т. пл. 101—102,5° (из водн. $CH_3OH$). **III** приготовляют следующим образом: 8 *г* 7-дегидрохолестерина облучают 18 час. в атмосфере $N_2$ УФ-светом с λ 2537 A; с помощью комплекса с дигитонином и последующей обработкой 3,5-динитро-4-метилбензоилхлоридом выделяют 2,6 *г* 3,5-динитро-4-метилбензоата **III** (**V**), т. пл. 137—138° (из эф.-$CH_3OH$, 2 : 1), который омыляют в **III**. При испытании на способность повышать содержание Ca в плазме крови **III** оказался примерно в 2 раза более активным, чем дигидротахистерин₂ (**VI**) (при приблизительно одинаковой токсичности). Приведены данные об УФ-спектрах **II, IV** и **V**; кривые УФ-спектров **I, II, V, VI** и дигидровитамина $D_2$ II. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1957, 11841; 1958, 32607.

Г. Сегаль

32593. **Исследования в области стеринов. VIII. Некоторые ранее неизвестные продукты облучения эргостерина. Вестерхоф, Бёйсман** (Investigations on sterols. VIII. Some hitherto unknown irradiation products of ergosterols. Westerhof P., Buisman J. A. Keverling), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 9—10, 1243—1251 (англ.)

При облученки УФ-светом (260—280 *мμ*, 45°, 150 мин., ток $N_2$) эргокальциферола (витамина $D_2$) в спирте получают смесь (**I**, смесь), из 8 *г* которой выделяют

0,8 *г* аллофаната супрастерина$_2$-I, т. пл. 223—226° (разл.), $[\alpha]^{26,5}D$ —39,3° (хлф.). Из 5,3 *г* I приготовляют 3 *г* 3,5-динитро-4-метилбензоата супрастерина$_2$-II (II, стерин), т. пл. 170—172° (из ацетона); 3,5-динитробензоат II (III), т. пл. 140—141° (испр., из эф.-$CH_3OH$). Из маточного р-ра после выделения III получают (при —25° из петр. эф.) 0,2 *г* 3,5-динитробензоата в-ва Линсерта (IV), т. пл. 135—137° (из эф.-$CH_3OH$) (Linsert O., Chem. Abstrs, 1936, 30, 2326). Аналогичное облучение (14,5 часа) эргостерина приводит к смеси, названной «токсистерином$_2$», которую разделяют хроматографированием на $Al_2O_3$. Петр. эфиром вымывают продукт, из которого получают 3,5-динитробензоат токсистерина$_2$-A (V, стерин), т. пл. 171,5—172° (испр., из ацетона-$CH_3OH$; 3 : 2); V имеет $\lambda_{макс}$ (в сп.) 250,5 $m\mu$ (E 543). 4-фенилазобензоат токсистерина$_2$-A$^1$ (VI, стерин) имеет т. пл. 125,5—126,5° (из ацетона-$CH_3OH$ при —25°). V и VI имеют одинаковые ИК-спектры. Из маточного р-ра от VI выделяют также 4-фенилазобензоат токсистерина$_2$-B (VII стерин), т. пл. 121—122° (из ацетона-$CH_3OH$). При обработке $J_2$ в циклогексане с одновременным облучением дневным светом V изомеризуется в в-во с $\lambda_{макс}$ 257,5; 285 $m\mu$; приведены кривые УФ-спектров IV, V и VII данные об ИК-спектрах V и VII.

Г. Сегаль

32594. **19-норхолестерин и 7-дегидро-19-норхолестерин. Веллюз, Гоффине, Варнан, Амьяр** (Nor-19 cholestérol et dehydro-7 nor-19 cholestérol. Velluz Léon, Goffinet Bernard, Warnant Julien, Amiard Gaston), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1289—1291 (франц.)

Описано получение 19-норхолестерина (I) и 7-дегидро-19-норхолестерина (II), исходя из $\Delta^{1,3,5,(10)}$-19-норхолестатриенола-3 (III), приготовленного ароматизацией $\Delta^{1,4,6}$-холестатриенона-3 с последующим гидрированием двойной связи у $C_{(6)}$ (Romo, Rosenkranz, J. Organ. Chem., 1950, 15, 1289). Метиловый эфир III (IV) восстанавливали Li в жидкой $NH_3$ и после гидролиза получали $\Delta^4$-19-норхолестенон-3 (V). Ацетат енола V (VI) при восстановлении дает I. Продукт бромирования VI при обработке смесью $LiBr$-$Li_2CO_3$ дегидробромируется в $\Delta^{4,6}$-19-норхолестадиенон-3 (VII), енолацетат которого (VIII) восстанавливают во II. 10 *г* IV восстанавливают 10 *г* Li в смеси 1 *л* жидкого $NH_3$ и 800 *мл* эфира. После испарения $NH_3$ разбавляют 1 *л* воды, экстрагируют эфиром и р-р образовавшегося метилового эфира в 150 *мл* $CH_3OH$ и 10 *мл* конц. HCl кипятят 30 мин. в атмосфере $N_2$. По охлаждении разбавляют 50 *мл* воды, обрабатывают, как обычно, хроматографируют на $Al_2O_3$ и получают V, выход 62%, $[\alpha]D$ +49°. Смесь 1 *г* V, 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 8 *мл* $CH_3COCl$ и 0,8 *мл* пиридина кипятят 2,5 часа в атмосфере $N_2$ и выделяют VI, выход 90%, т. пл. 98—99° (из сп., в присутствии гидрохинона), $[\alpha]^{20}D$ 102±2°. К кипящему р-ру 0,5 *г* VI в 10 *мл* тетрагидрофунара, 10 *мл* $CH_3OH$ и 10 *мл* воды прибавляют 1,5 *г* $KBH_4$ и кипятят 2 часа, получают I, выход 40%, т. пл. 109—110° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ —15 ± 2°; 3,5-динитробензоат · $^1/_3C_6H_6$, т. пл. 189—190° (из $C_6H_6$-$CH_3OH$), $[\alpha]D$ +25 ± 2°. К суспензии 2 *г* VI в 30 *мл* $CH_3COOH$ и 10 *мл* коллидина добавляют в течение 30 мин. 8,6 *мл* 10%-ного р-ра Br-$CH_3COOH$. Через 15 мин. выливают в р-р 50 *г* $NaHCO_3$ в 200 *мл* воды и 100 *мл* эфира, эфирный р-р промывают, сушат и добавляют к смеси 2 *г* LiBr в ~25 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и 2 *г* $Li_2CO_3$. Эфир отгоняют, кипятят 40 мин. в атмосфере $N_2$, по охлаждении выливают в смесь 100 *мл* воды и 10 *мл* $CH_3COOH$ и экстрагируют эфиром VII, выход 64%, масло. Ацетилирование VII, аналогично V, дает VIII, выход 83%, т. пл. 95—96° (из сп., в присутствии гидрохинона), $[\alpha]^{20}D$ +37 ± 2°. Восстановление VIII с помощью $KHB_4$ (см. выше) приводит ко II, который при обработке 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COCl$ в $C_6H_6$ в присутствии пиридина образует 3,5-динитробензоат II (IX), выход 62%, т. пл. 190—191° (из бал.-сп.), $[\alpha]^{20}D$ +185 ± 2°. Омыление IX $K_2CO_3$ в смеси $C_6H_6$-эфир-$CH_3OH$ в атмосфере $N_2$ приводит к II, выход 80%, т. пл. 122—123° (из $CH_3OH$) $[\alpha]^{20}D$ +221 ± 4°. Приведены кривые УФ-спектров II, эргостерина и люмистерина. Все $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$ (*c* 1).

М. Бурмистрова

32595. **Желчные кислоты и стероиды. IX. Дибромирование некоторых 7-кетостероидов. Такэда, Комэно** (Bile acids and steroids. IX. Dibromination of some 7-oxosteroids. Takeda Ken'ichi, Komeno Taichiro), Pharmac. Bull., 1956, 4, № 6, 432—437 (англ.)

С целью уточнения строения дибромидов некоторых 7-кетостероидов авторы осуществили дибромирование ацетата и бензоата холестанол-3β-она-7 (I, кетол). На основании данных ИК и УФ-спектров и некоторых хим. р-ций установлено, что при этом образуются 6,6-гемдибромиды. Осуществлено также дибромирование метилового эфира 3α,12α-диацетокси-7-кетохолановой к-ты (II). К р-ру 4 *г* I в 40 *мл* $CCl_4$ в присутствии нескольких капель эфирата $BF_2$ добавляют 2,9 *г* $Br_2$, оставляют на 3 дня при 20° и после обработки получают 6,6-дибромид (III) ацетата I, выход 3,7 *г*, т. пл. 183—185° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +13,8° (*c* 0,88125; $CHCl_3$). Аналогичное бромирование 5 *г* бензоата I в $CHCl_3$ дало 6,6-дибромид бензоата I (IV), выход 5 *г*, т. пл. 163—165°. К р-ру 2 *г* II в 40 *мл* лед. $CH_3COOH$ в присутствии нескольких капель эфирата $BF_3$ добавляют 1,4 *г* $Br_2$, нагревают 20 час. при 50° и после обработки получают 6,6-дибромид II в смеси с монобромидом (V), т-ра плавления смеси 149—151° (разл.; из $CH_3OH$). Кипячение смеси 2 *г* III и 900 *мг* $CH_3COOAg$ в лед. $CH_3COOH$ (6 час.) приводит к 6-бромиду ацетата холестерина (VI), выход 500 *мг*, т. пл. 171—173° (из $CH_3OH$-ацетон). Аналогично из IV (500 *мг*) получен 6-бромид бензоата холестерина (VII), выход 200 *мг*, т. пл. 213—215° (из $CH_3OH$-$CHCl_3$). Выделено обратно 200 *мг* IV. Кипячение 5 *г* IV с 17 *мл* пиридина (10 мин.) также дало VII, выход 3,5 *г*. Аналогичная обработка 400 *мг* V привела к 6-бромиду $\Delta^5$-II (VIII), выход 100 *мг*, т. пл. 230—232° (из ацетона), а III (500 *мг*) в этих условиях дал 6-бром-$\Delta^{3,5}$-холестадиенон-7 (IX), выход 250 *мг*, т. пл. 153—155° (из ацетона), $[\alpha]^{23}D$ +28,6° ±4,6 (*c* 0,8334; $CHCl_3$). Кипячение III с 10%-ным р-ром $AgNO_3$ в пиридине (10 час.) или $CH_3COOAg$ в $CH_3COOH$ дало (после обработки $CH_3OH$-KOH) IX, выход 50%. При нагревании IV и VI с коллидином (135°, 4—6 час.) получен IX с выходом 60 и 55% соответственно. Дегидробромирование 1 *г* VII с коллидином в атмосфере $CO_2$ (185—190°; 2 часа) дало после хроматографирования над $Al_2O_3$ (вымывание петр. эф. и $C_6H_6$) IX, выход 500 *мг*, и незначительное кол-во $\Delta^{1,3,5}$-холестатриенона-7, т. пл. 118—120°. Р-р 200 *мг* VII в спирте кипятят 3 часа с 1 *г* Zn-пыли, получают бензоат 7-кетохолестерина, выход 100 *мг*, т. пл. 162—164 и 180°. При нагревании 500 *мг* IX с 16 *мл* 5%-ного р-ра HBr в $CH_3COOH$ в течение 6 час. при 100° получен после хроматографирования над $Al_2O_3$ (вымывание петр. эф.) $\Delta^{3,5}$-холестадиенон-7, т. пл. 110—112°. Для всех соединений приведены данные ИК- и УФ-спектров. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 14637.

И. Зарецкая

32596. **Перегруппировка Фаворского в ряду прегнана. *Цис-транс*-изомерия некоторых 17,20-дегидропроизводных. Ромо, Ромо-де-Вивар** (The Favorskii rearrangement in the pregnane series. *cis*—

*trans* isomerism in some 17,20-dehydro derivatives. Romo J., Romo de Vivar A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1118—1123 (англ.)

Обработка ацетата 17α-бром-21-йод-$\Delta^{5}$-прегненол-3β-она-20 (I) метанольной щелочью привела к *цис*-$\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенол-3β-овой-21 к-те (II), *транс*-$\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенол-3β-овой-21 к-те (III), а также метиловому эфиру II (IIa) и метиловому эфиру III (IIIa). При наличии в I загрязнений (по-видимому, ацетата 17α,21-21-трибром-$\Delta^{5}$-прегненол-3β-она-20 (IV)) образовывалась также 20-бром-$\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенол-3β-овая-21 к-та (V). Изомеризация II привела к III, а гидрированием как II, так и III, получена одна и та же $\Delta^{5}$-прегненол-3β-овая-21 к-та (VI). Восстановлением V Zn получена смесь II и III. Окисление по методу Оппенауера превратило II и V соответственно в *цис*-$\Delta^{4,17(20)}$-прегнадиенон-3-овую-21 к-ту (VII) и 20-бром-$\Delta^{4,17(20)}$-прегнадиенон-3-овую-21 к-ту (VIII). Восстановлением II получен *цис*-$\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиендиол-3β,21 (IX), окисленный в *цис*-$\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенол-3β-аль-21 (X). Восстановление VI превратило его в $\Delta^{5}$-прегнендиол-3β,21 (XI), а из V в подобных условиях получен 20-бром-$\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиендиол-3β,21 (XII). Гидратация 3-ацетата 17α-пропаргил-$\Delta^{5}$-андростендиол-3β,17β (XIII) в присутствии $HgCl_2$ дала 3-ацетат 17α-ацетонил-$\Delta^{5}$-андростендиола-3β,17β (XIV), который при действии к-ты был превращен в *транс*-21-метил-$\Delta^{5,17(20)}$-прегнадиенол-3β-он-21 (XV). Кипячение 60 *г* I в водно-метанольном KOH (2 часа) и разделение на кислотную и нейтр. фракции привели к 4,22 *г* III, т. пл. 253—255° (из $CH_3OH$), [α]*D* —83,4° (сп.), IIIa, т. пл. 188—190°, [α]*D* —83°; ацетат IIIa (IIIб), т. пл. 159°, [α]*D* —87°, и 1,53 *г* II, т. пл. 265—267° (из $CH_3OH$), [α]*D* —36,7°. Из 2 *г* II с помощью $CH_2N_2$ в $CH_3OH$ получено 1,51 *г* IIa, т. пл. 169—171° (из ацетона-$C_6H_{14}$), [α]*D* —48°, а ацетилированием IIa с помощью $(CH_3CO)_2O$ и $C_5H_5N$ (1 час, 100°) получен ацетат IIa (IIб), т. пл. 165—167° (из ацетона-$C_6H_{14}$), [α]*D* —47°. При использовании неочищ. I, кроме того, получено 560 *мг* V, т. пл. 274—276° (из $CH_3OH$), [α]*D* —32,7° (сп.); метиловый эфир V (Va), т. пл. 156° (из ацетона-$CH_3OH$), [α]*D* —41°; ацетат Va (Vб), т. пл. 192—193° (из $CHCl_3$-эф.). Из маточных р-ров кислотной фракции путем метилирования, ацетилирования и хроматографирования выделено еще 2,4 *г* IIIa и 1,77 *г* IIб. Из нейтр. фракции выделено 1,15 *г* IIIa и после ацетилирования 800 *мг* IIб и 3 *г* смеси IIб и IIIб. Кипячение с $CH_3ONa$ (3 часа) превратило 175 *мг* IIa в 102 *мг* IIIa, т. пл. 184—187°, [α]*D* —88°. 900 *мг* IIб гидрировали в этилацетате и $CH_3COOH$ на $PtO_2$, получено 815 *мг* ацетата метилового эфира VI (VIa), т. пл. 131—132° (из ацетона-$CH_3OH$), [α]*D* —67°; 900 *мг* IIIб в тех же условиях дали 760 *мг* VIa. Бромированием 20 *г* ацетата $\Delta^{5}$-прегненол-3β-она-20 в $CHCl_3$ и $CH_3COOH$ (2 часа, 20°) получено 34,5 *г* ацетата 5,6,17α,21,21-пентабромпрегнанол-3β-она-20, т. пл. 203—205° (из $CHCl_3$-$CH_3OH$), [α]*D* —61°, который (13 *г*) при обработке NaJ в $C_6H_6$ и спирте (24 часа, 20°) дал 6,8 *г* ацетата 17α,21,21-трибром-$\Delta^{5}$-прегненол-3β-она-20 (XVI), т. пл. 185—187° (из $CHCl_3$-$CH_3OH$), [α]*D* —70°. При кипячении 4 *г* XVI с KOH в водн. $CH_3OH$ (2 часа) получено 2 *г* V, т. пл. 274—276°, [α]*D* —34°. Восстановление 700 *мг* Vб Zn в спирте (80°, 9 час.) привело к 30 *мг* IIIб, т. пл. 151—156° (из эф.), [α]*D* —79°, 110 *мг* IIб после хроматографирования, т. пл. 163—166°, [α]*D* —47°, и 190 *мг* IIIб, т. пл. 153—155°. Окислением 300 *мг* IIa по Оппенауэру циклогексаноном и Al(*изо*-$C_3H_7O$)$_3$ в $CH_3C_6H_5$ (1 час кипячения) получено 160 *мг* VII, т. пл. 139—140° (из $C_6H_{14}$), [α]*D* +140°. Аналогичная обработка 500 *мг* Va привела к 330 *мг* VIII, т. пл. 207—208° (из ацетона-$CH_3OH$), [α]*D* +87°. Кипячение 500 *мг* IIa с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране и эфире (15 мин.) позволило получить 320 *мг* IX, т. пл. 211—213° (из ацетона-эф.), [α]*D* —76,8°; диацетат, т. пл. 128—129° (из $CH_3OH$), [α]*D* —61°. 1 *г* IX окисляли $MnO_2$ в $CHCl_3$ (8 час.) в 250 *мг* X, т. пл. 178—180° (из эф.-$C_6H_{14}$), [α]*D* —106°. Аналогичное восстановление 1 *г* VIa привело к 680 *мг* XI, т. пл. 205—207° (из $CH_3OH$), [α]*D* —63°; диацетат, т. пл. 116—117° (из ацетона-$CH_3OH$), [α]*D* —51,7°. При восстановлении 700 *мг* Va с $LiAlH_4$ получено 500 *мг* XII, т. пл. 242—243° (из $CH_3OH$), [α]*D* —51°; диацетат, т. пл. 135—136° (из $CH_3OH$), [α]*D* —31°. Кипячение 1,5 *г* XIII с $HgCl_2$ в водн. $C_6H_5NH_2$, $C_6H_6$ и $CH_3OH$ (3 часа) привело к 1,12 *г* XIV, т. пл. 195—197° (из ацетона-эф.), [α]*D* —71°. Из 660 *мг* XIV при кипячении с HCl-к-той в $CH_3OH$ (1 час) получено 500 *мг* XV, т. пл. 171—172° (из ацетона-эф.), [α]*D* —70°; ацетат XV (XVa), т. пл. 191—193° (из $CHCl_3$-$CH_3OH$), [α]*D* —65°. Гидрированием 1 *г* XVa с Pd/C в этилацетате получено 780 *мг* 21-метил-$\Delta^{5}$-прегненол-3β-она-21, т. пл. 156—158° (из этилацетата-$CH_3OH$), [α]*D* —50°. 1 *г* XIV при кипячении с $K_2CO_3$ в $CH_3OH$ (1 час) дал 825 *мг* $\Delta^{5}$-андростенол-3β-она-17, т. пл. 147—148°, [α]*D* —3°; ацетат, т. пл. 169—171°, [α]*D* —1,3°. Все [α]*D* определены в $CHCl_3$ при 23°. В статье приведены УФ-спектральные характеристики полученных соединений. А. Камерницкий

**32597. Окисление стероидов микроорганизмами. IV. 16α-гидроксилирование 9α-фторгидрокортизона и 9α-фторпреднизолона с помощью *Streptomyces roseochromogenus*.** Тома, Фрид, Бонанно, Грабович (Oxidation of steroids by microorganisms. IV. 16-hydroxylation of 9-fluorohydrocortisone and 9-fluoroprednisolone by *Streptomyces roseochromogenus*). Thoma Richard W., Fried Josef, Bonanno Salvatore, Grabowich Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4818 (англ.)

Окислением 1 *г* 9α-фторгидрокортизона в водн. среде, содержащей соевую муку, глюкозу, соевое масло и $CaCO_3$ с помощью *Streptomyces roseochromogenus* (4—7 дней, 25°) получен 9α-фтор-16α-оксигидрокортизон (I), выход 50%, т. пл. 250—252° (из сп.), [α]*D* +97° (*c* 0,99 в пиридине). Аналогично из 1 *г* 9α-фторпреднизолона получен 9α-фтор-16α-оксипреднизолон (II), выход 20%, т. пл. 248—250° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ +71° (*c* 0,35; в ацетоне), диацетат II (IIa), т. пл. 170—180°, $[\alpha]^{23}D$ +28° (*c* 0,38; в $CHCl_3$). Окисление диацетата I с помощью $CrO_3$ и $H_2SO_4$ в ацетоне привело к диацетату 9α-фтор-16α-оксикортизона, т. пл. 215—217°, $[\alpha]^{23}D$ +94° (*c* 0,35; в $CHCl_3$). Подобная обработка IIa позволила получить диацетат 9α-фтор-16α-оксипреднизона, т. пл. 204—206°, $[\alpha]^{23}D$ +90° (*c* 0,41; в $CHCl_3$). Превращение I во II осуществлено с выходом 65% с помощью *Mycobacterium rhodochrous* (5 час.) в среде, содержащей экстракт дрожжей, триптон, $C_5H_{12}$ и глюкозид кальция. Приведены спектральные характеристики полученных соединений. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 52021. А. Камерницкий

**32598. Микробиологическое превращение стероидов. 2β-гидроксилирование.** Херцог, Джентлс, Хершберг, Карвахаяль, Саттер, Чарний, Шафнер (Microbiological transformation of steroids. 2β-hydroxylation. Herzog Hershel L., Gentles Margaret Jevnik, Hershberg E. B.,

Carvajal Fernando, Sutter David, Charney William, Schaffner Carl P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3921—3922 (англ.)

При инкубации 600 *мг* $\Delta^4$-прегнендиол-17α,21-диона-3,20 (I) с культурой *Streptomyces* неизвестного вида, выделенной из почвы (28°, 48 час.) получено 35 *мг* $\Delta^4$-прегнентриол-2β,17α,21-диона-3,20 (II), т. пл. 225,5—228° (разл. из ацетона-$C_6H_{14}$), [α]*D* —58°, выделен в двух модификациях с различными ИК-спектрами. Обработкой II $(CH_3CO)_2O$ и пиридином получен 2,21-диацетат II (IIа), т. пл. 218—219°, [α]*D* +9°, и 21-ацетат II (IIб), т. пл. 234—235°, [α]*D* —24°. Обработка Zn и $CH_3COOH$ превратила IIа в 21-ацетат I. Все [α]*D* определены в диоксане при 25°. Приведены спектральные характеристики II, IIа и IIб. А. Камерницкий

32599. **Алкалоиды китайского лекарственного растения Ли-Лу, *Veratrum* spp. Чжу Жэнь-хун, Ван Ю-хай (Chu Jen-hung, Wang Yuhai),** Хуасюэ сюэбао, Acta chem. sinica, 1956, 22, № 4, 299—304 (кит.; рез. англ.)

Из китайского лекарственного растения Ли-Лу (одного из видов *Veratrum*) выделены два новых алкалоида: тянмулилмин $C_{27}H_{43}ON$ (I), т. пл. 172—174°, $[\alpha]^{16}D$ —99,3° (*с* 6,44; $CH_3OH$); хлоргидрат, т. пл. 302°, бромгидрат, т. пл. 306°, йодметилат, т. пл. 244°; тянмулилминин $C_{34}H_{51}O_8N$ (II), т. пл. 231°, $[\alpha]^{13}D$ +24° (*с* 1; $CH_3OH$), хлоргидрат, т. пл. 215°, бромгидрат, т. пл. 226°, тиоцианат, т. пл. 227°, пикрат, т. пл. 201°, йодметилат, т. пл. 224° (разл.). Метод их разделения основан на различной растворимости их бромгидратов. I дает белый осадок с дигитонином, что указывает на присутствие β-OH-группы. При гидролизе II с 2%-ной HCl или 2%-ным KOH-$CH_3OH$ получено в-во, хлоргидрат, т. пл. 192°. Из растения Ли-Лу, растущего в другом районе Китая, выделено в-во состава $C_{13}H_8O_3$, т. пл. 172°, бромгидрат, т. пл. 196°. Чэнь Чан-бай

32600. **Строение инканина. Юнусов С. Ю., Плеханова Н. В.,** Докл. АН УзССР, 1957, № 5, 13—16 (рез. узб.)

Продолжено изучение инканина (I) (РЖХимБх, 1958, 7427). При действии спирт. р-ра KOH на изоинканиновую к-ту (II) и на ее метиловый эфир получена инканиновая к-та (III). При нагревании III со спирт. р-ром NaOH образуется II. Авторы предполагают, что II и III являются геометрич. изомерами. II и III при окислении образуют 2,3 моля $CH_3COOH$ и ацетон, следовательно, содержат группы $CH_3$—C—$CH_3$ и 2C—$CH_3$.

При восстановлении метиловых эфиров II и III $LiAlH_4$ получены триоксисоединения, $C_{10}H_{22}O_3$ (соответственно IV, V). IV, т. пл. 66°, [α]*D* —10,8°; V, жидкое в-во, [α]*D* —6,6°. При окислении IV и V $HJO_4$ расходуется моль окислителя и отщепляется $CH_2O$. Продукт р-ции дает йодоформную р-цию, т. е. содержит группу CO—$CH_3$. II и III являются γ-лактонами. На основании полученных данных предложены ф-лы II и III. При каталитич. восстановлении I в разб. HCl с Pt из $PtO_2$ получена III и ретронеканол (VI); при гидрировании I с Pt из $PtO_2$ в спирте получено в-во с т. пл. 156°, из которого после обработки р-ром к-ты выделены III и VI. В результате обработки I $SOCl_2$, последующего каталитич. восстановления продукта р-ции и омыления был получен VI. Это указывает на то, что в I вторичноспиртовая группа VI этерифицирована, по-видимому, карбоксильной группой, образующей в II и III лактон. Разрыв этой эфирной связи при каталитич. восстановлении I связан с внутримолекулярной перегруппировкой, приводящей к расщеплению молекулы I на VI и II (или III), содержащих γ-лактонную группу. Продукт ацетилирования I (VII) подвергали каталитич. гидрированию, получена аминокислота $C_{20}H_{33}O_6N$ (VIII) с т. пл. 194—195°, в которой вторичноспиртовая группа аминоспирта оставалась этерифицированной. Омыление VIII приводит к III, VI и $CH_3COOH$. Предложена ф-ла I. Т. Платонова

32601. **Строение грантианина и сцелератина. Предполагаемый биогенезис кислот в алкалоидах рода *Senecio* и *Crotalaria*. Адамс, Джантурко** (The structures of grantianine and sceleratine. A suggested biogenesis of the acids in the alkaloids from *Senecio* and *Crotalaria* species. Adams R., Gianturco M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4458—4464 (англ.)

Обсуждено строение грантианина (I) и тетрагидрогрантианина (II). Предложены новые ф-лы I и II (ср. Adams R., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 571), выведенные на основании данных ИК-спектра и сравнений с триходесмином. II, т. пл. 242—242,5°, [α]*D* —56,8° (*с* 1,53; 50%-ная $CH_3COOH$); пикрат, т. пл. 195—196°. Предложена ф-ла дилактона грантианиновой

I R + R′ = —CHCH(CH₃)COOC(CH₃)C(CH₃)(OH)—

II R = —CHCH(CH₃)COOC(CH₃)C(OH)(CH₃)COOH

IV R + R′ = —CH(C(CH₃)₂OH)CH(CH₃)C(CH₂OH)(OH)—

к-ты (III). В результате критич. обсуждения работы Ваала об алкалоиде сцелератине (IV) (Wall H. L., Onderst J., Vet. Sci. and Animal Ind., 1945, 17, 181), предложены новые ф-лы IV, сцелерационовой к-ты $HOOCCH[COH(CH_3)_2]CH(CH_3)C(CH_2OH)(OH)COOH$ и ее дилактона (V). Сделан общий вывод, что при каталитич. восстановлении только те пирролизидиновые алкалоиды претерпевают переэтерификацию с раскрытием эфирной группы, у которых кислотная часть является производной замещ. глутаровой к-ты. Авторами высказано предположение о возможных путях биогенезиса нециновых к-т $C_{(5)}$, $C_{(6)}$, $C_{(7)}$, $C_{(8)}$ и $C_{(10)}$ и ретронецина в растениях. А. Данилова

32602. **Новый синтез миозмина. Бейерман** (Een nieuwe synthese van myosmine. Beyerman H. C.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 38, 508—509 (гол.)

См. РЖХим, 1957, 51401.

32603. **Синтез в области алкалоидов *Erythrina*. Часть I. Синтез гексагидроапоэризотрина. Белло** (Synthesis in the field of the *Erythrina* alkaloids. Part I. The synthesis of hexahydroapoerysotrine. Belleau B.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 651—662 (англ).

Осуществлен синтез гексагидроапоэризотрина (I), продукта превращения алкалоида эризотрина. Конденсация $C_6H_5CH_2COCl$ с гексагидроиндолом (II) приводит к кетоамиду (III), который циклизуется под действием смеси $P_2O_5$-$H_3PO_4$ в 8-кетоэритриана (IV). Строение IV доказано окислением его до 4-нитрофталевого ангидрида (V). $LiAlH_4$ восстанавливает IV в эритринан (VI). Аналогичным образом, исходя из

гомовератроилхлорида (**VII**), через 2-(2′-гомовератрамидоэтил)-циклогексанон (**VIII**) и 2,3-диметокси-8-кетоэритринан (**IX**) получен *dl*-I, давший при расщеплении с помощью дибензоилвинной к-ты (**X**) (—)-I. Синтез I стероспецифичен: образуется исключительно *транс*-изомер. Попытка получить **I** более простым путем — циклизацией 1-гомовератрил-2,3,4,5,6,7-гексагидроиндола (**XI**) — не удалась. Автор объясняет различные результаты циклизации **III** и **XI** поляризующим влиянием CO-группы, соседней с N-атомом, и предлагает проведенный синтез как общий путь к тетрагидроизохинолиновым производным, недоступным по методу Пиктэ — Шпенглера. Предложенный способ применен для получения 1,1-пентаметилен-3-кето-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (**XII**) конденсацией $C_6H_5CH_2CONH_2$ с циклогексаноном (**XIII**) в присутствии $P_2O_5$-$H_3PO_4$. Исходный **II** получен следующим образом: 2-хлорциклогексанон (**XIV**) конденсируется с $CNCH_2COOC_2H_5$, давая этиловый эфир α-циан-2-кетоциклогексануксусной к-ты (**XV**); омылением и декарбоксилированием последний превращен в 2-кетоциклогексанацетонитрил (XVI), этиленкеталь (**XVII**) которого восстанавливается $LiAlH_4$ в **II**. Другие способы получения II — восстановление 2-(2′-нитроэтил)-циклогексанона (РЖХим, 1953, 353) и гидролиз продукта конденсации 2-бромэтилфталимида (**XVIII**) и 2-карбэтоксициклогексанона (**XIX**) — дали худшие результаты. Строение II подтверждено получением из него *цис*-октагидроиндола (**XX**) при гидрировании со скелетным Ni. К р-ру *трет*-$C_4H_9OK$ (из 20,8 *г* *K* и 500 *мл*

**I** R = R′ = $OCH_3$; R″ = R‴ = H **IV** R = R′ = H R″ = R‴ = O **VI** R = R′ = R″ = R‴ = H; **IX** R = R′ = $OCH_3$, R″ = R‴ = O

*трет*-$C_4H_9OH$) прибавляют 88,5 *г* **XIX**, *трет*-$C_4H_9OH$ заменяют на абс. толуол, кипятят 20 час. со 133 *г* **XVIII**, выливают в воду, из толуольного слоя выделяют непрореагировавший **XVIII** (38 *г*), остаток кипятят 15 час. со 100 *мл* $CH_3COOH$ и 250 *мл* конц. HCl и выделяют II, выход 37%, т. кип. 70—72°/14 *мм*; пикрат, т. пл. 132—133° (из $CH_3OH$). К р-ру $C_2H_5ONa$ (из 56 *г* Na и 1,5 *л* спирта) прибавляют 275 *г* $CNCH_2COOC_2H_5$, заменяют спирт на $C_6H_6$, кипятят 4 часа с 248 *г* **XIV**, выделяют XV, выход 66%, т. кип. 158—160°/2 *мм*. К р-ру 604 *г* XV в 1,2 *л* абс. спирта прибавляют за 3—4 часа при —15° р-р 116 *л* NaOH в 150 *мл* воды, смесь обрабатывают холодным р-ром 116 *г* конц. $H_2SO_4$ в 1 *л* воды, отфильтровывают $Na_2SO_4$, фильтрат концентрируют, экстрагируют эфиром, остаток после отгонки эфира декарбоксилируют при 170°, получают XVI, выход 63%, т. кип. 137—139°/10 *мм*, т. пл. 25—26°. 231 *г* XVI, 108 *г* $HOCH_2CH_2OH$ и 1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 0,5 *л* $C_6H_6$ кипятят 2 часа с водоотделителем и выделяют XVII, выход 95%, т. кип. 138—140°/10 *мм*. 36 *г* XVII кипятят с 12 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* абс. тетрагидрофурана, 5 час., получают **II**, выход 68%. **II** получен также гидрированием со скелетным Ni в абс. спирте как XVII, выход 65%, так и **XVI**, выход 53%. 132 *мг* II в 5 *мл* абс. спирта гидрируют с 10 *мг* Pt из $PtO_2$, выделяют XX; пикрат, т. пл. 135—137° (из бзл.). 7,3 *г* гомовератрилбромида и 3,6 *г* **II** нагревают при 100° несколько минут, полученный продукт разлагают избытком щелочи и выделяют **XI**, выход 5 *г*, т. кип. 165—170°/0,4 *мм*. К 3,08 *г* **II** в 20 *мл* 7,5%-ного водн. NaOH при 0° прибавляют 4,65 *г* $C_6H_5CH_2COCl$, получают III, выход 80%, т. пл. 53—54° (из гексана). 5 *г* **III** нагревают при 100° с р-ром 25 *г* $P_2O_5$ в 25 *г* 85%-ной $H_3PO_4$ 15—20 час., разбавляют водой и $CHCl_3$, экстрагируют **IV**, выход 60%, т. пл. 132—133° (из этилацетата). Р-р 500 *мг* **IV** в 40 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,42) кипятят 20 час., $HNO_3$ отгоняют в вакууме, экстрагируют эфиром, к остатку после отгонки эфира добавляют $(CH_3CO)_2O$ и выделяют **V**, выход 51 *мг*, т. пл. 116—119° (из абс. эф.). 2 *г* **IV** в 150 *мл* абс. эфира восстанавливают 1 *г* $LiAlH_4$ (кипячение 5 час.) в **VI**, выделенный в виде хлоргидрата, выход 1,72 *г*, т. пл. 275° (разл.; из ацетона); пикрат, т. пл. 184—185° (из $CH_3OH$); йодметилат, т. пл. 201—203° (из этилацетата-ацетона). Р-р **VII** (из 10 *г* 3,4-диметоксифенилуксусной к-ты) в 50 *мл* абс. $C_6H_6$ прибавляют к смеси 7,3 *г* **II**, 50 *мл* $C_6H_6$ и 50 *мл* 12%-ного водн. NaOH, получают **VIII**, выход 93%, т. пл. 89—90° (из этилацетата-эф.). Циклизация **VIII** аналогично **III** (3 часа при 100°) приводит к **IX**, выход 71%, т. пл. 158—159° и 147—148° (из этилацетата-эф.). Восстановлением 5,10 *г* **IX** 2,5 *г* $LiAlH_4$ в 155 *мл* абс. тетрагидрофурана (кипячение 4 часа) получен *dl*-I, выделенный в виде хлоргидрата, выход 3,10 *г*, т. пл. 225—227° (разл.; из ацетона); пикрат, т. пл. 186—189° и 170—172° (из $CH_3OH$). Обработкой 0,713 *г* основания *dl*-I 0,934 *г* X в этилацетате получен дибензоилтартрат (—)-I, выход 492 *мг*, т. пл. 133—133,5° (из ацетона); (—)-I, $[\alpha]^{24}D$ —43 ± 3° (сп.); пикрат, т. пл. 205—207° (из $CH_3OH$). 6 *г* $C_6H_5CH_2CONH_2$, 4,5 *г* **XIII** и 140 *г* смеси $P_2O_5$-$H_3PO_4$ (1 : 1), нагревают при 100° 10 час., обрабатывают, как обычно, и выделяют **XII**, выход 3,2 *г*, т. пл. 176—178° (из $CH_3OH$).

Л. Нейман

**32604. Производные теофиллин-7-малоновой и теофиллин-7-молочной кислот.** **Алипранди, Какаче, Монтефинале** (Derivati degli acidi teofillin-7-malonico e teofillin-7-lattico. Aliprandi B., Cacace F., Montefinale G.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 9, 751—757 (итал.; рез. англ.)

Описан синтез диэтилового эфира теофиллин-7-малоновой к-ты (I), теофиллин-7-молочной к-ты (II) и некоторых отвечающих им амидов и солей. Na-производное теофиллина в спирте кипятят несколько часов с избытком броммалонового эфира, выделяют **I**, выход 70%, т. пл. 83—85° (из петр. эф.). Аналогично, исходя из 8-бромтеофиллина, получают диэтиловый эфир 8-бромтеофиллин-7-малоновой к-ты, т. пл. 114° (из петр. эф.). Смесь I и избыток конц. р-ра соответствующего амина в спирте выдерживают 3—4 дня, получают диамиды теофиллин-7-малоновой к-ты [приведены исходный продукт ($NH_3$ или амин), т. пл. диамида в °C]: $NH_3$, 285 (разл.; из воды); $CH_3NH_2$, 251—252 (из сп.); $C_2H_5NH_2$, 208 (из сп.); $C_6H_5CH_2NH_2$, 224—225 (из сп.); $HOCH_2CH_2NH_2$, 209 (разл.; из сп., гидрат); $HO(CH_2)_3NH_2$, 184 (из ацетона); $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NH_2$, 112 (из петр. эф.); $(CH_3)_2N(CH_2)_3NH_2$, 137 (из петр. эф.); $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3NH_2$, 113—114° (из петр. эф.). Смесь Na-производного I и большой избыток $CH_3Br$ в спирте кипятят 24 часа, выделяют диэтиловый эфир теофиллин-7-метилмалоновой к-ты, т. пл. 75° (из петр. эф.), который при омылении разб. HCl 1 : 1 (кипячение несколько часов) дает теофиллин-7-пропионовую-2 к-ту, т. пл. 200—205° (из сп.). Аналогично, исходя из I и $BrCH_2CH{=}CH_2$ получают теофиллин-7-пентеновую-2(4) к-ту, т. пл. 241° (разл.; из сп.). К р-ру 0,1 моля теофиллина и 0,1 моля NaOH в 150 *мл* воды добавляют 0,1 моля Na-соли рацемич. 3-хлормолочной к-ты, кипятят 3 часа, выделяют II, т. пл. 219° (из *трет*-бутанола). При действии избытка $CH_2N_2$ в эфире на **II** получают метиловый эфир II, т. пл. 133° (из сп.-эф.). Смесь 5,5 *г* **II**, 10,7 *мл* спирта + 1 *мл* конц. $H_2SO_4$ кипятят 24 часа, получают этиловый эфир II, т. пл. 149° (из сп.). При нагревании (120°, несколько часов) в запаянной трубке со спирт. р-рами аминов II дает соответствующие амиды [приведены исходный продукт ($NH_3$ или амин), т. пл. в °C амида]: $NH_3$, 227,5 (из сп.);

$C_2H_5NH_2$, 171 (из сп.). При обработке **II** спирт. р-ром амина получаются соли **II** (приведены исходный амин, т. пл. в °С соли — 1 моль амина на 2 моля **II**): $(CH_2NH_2)_2$, 189 (из сп.); $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2NH_2$, 152,5 (из ацетона).

С. Завьялов

32605. **Окислительное расщепление эфиров астаксантина. Гранго, Шардено** (Coupure oxydante des esters de l'astaxanthine. Grangaud René, Chardenot Paulette), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 24, 2983—2985 (франц.)

При действии 200 *мг* $V_2O_4$ на р-р 1 *мг* эфиров *транс*-астаксантина (3,3′-диокси-4,4′-дикето-β-каротина) в 50 *мл* петр. эфира + 50 *мл* ацетона (24 часа, 0°) происходит расщепление молекулы по центральной двойной связи; судя по данным УФ-спектров, при этом образуются: 5,6-эпоксид альдегида $C_{20}$ (**I**), гидратная форма изомерного альдегида (**II**) с фураноидной структурой кислородного гетероцикла и немного третьего продукта р-ции (**III**). В этих же условиях из β-каротина образуются: 5,6-эпоксид ретинена (**IV**) и гидратная форма его фураноидного изомера (**V**). Значения $\lambda_{макс}$ (*мμ*): **I** и **IV** 330 (петр. эф.); **II** и **V** 276 (хлф.), **III** 404.

Е. Будницкая

32606. **Реакция β-каротина с N-бромсукцинимидом. Образование и превращения некоторых полиеновых кетонов. Петрачек, Цехмейстер** (Reaction of β-carotene with N-bromosuccinimide: the formation and conversions of some polyene ketones. Petracek F. J., Zechmeister L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1427—1434 (англ.)

При дегидрировании β-каротина (**I**) действием N-бромсукцинимида (БСИ) с последующим отщеплением HBr в $CHCl_3$, содержащем 0,1—10% спирта (оптимум 1%), наряду с небольшими кол-вами 3,4,3′,4′-бисдегидро-β-каротина (**II**) и *ретро*-бисдегидрокаротина (**III**) образуются 4-кето-β-каротин (**IV**), 4-кето-3′,4′-дегидро-β-каротин (**V**) и 4,4′-дикето-β-каротин (**VI**), причем **V** является основным продуктом р-ции. Общий выход кристаллич. полностью *транс*-продуктов 20—25% от **I**. Аналогично спирту изменяют направление р-ции дегидрирования **I** (см. РЖХим, 1955, 26335, 1956, 29154, 1957, 54522) также $CH_3OH$ и $C_6H_5CH_2OH$; наоборот, $C_6H_5OH$ и $CH_3COOH$ неэффективны. При одновременном дегидрировании и окислении 4-окси-β-каротина (**VII**), а также при дегидрировании **IV** образуется **V**. Из **IV** и **V** действием $LiAlH_4$ получен 4-окси-3′,4′-дегидро-β-каротин (**VIII**), который в кислой среде легко превращается в **II** и **III** с общим выходом 60%. При действии на **IV** БСИ в описанных условиях **IV** остается неизменным. При гидролизе комплекса **V** с $BF_3$ образуется 4-кето-4′-окси-β-каротин (**IX**). Этерификация **IX** в кислой среде ведет к образованию 4-кето-4′-этокси-β-каротина (**X**); при взаимодействии **IX** с БСИ образуется **VI**. Восстановлением **VI** и **IX** ($LiAlH_4$) получен 4,4′-диокси-β-каротин (**XI**). Образование $C_{(4)}O$-группы при превращении **XI** в **V** и в **X** под влиянием к-т возможно объясняется промежуточным образованием 4′-карбониевого иона. Взаимодействие БСИ с **I** в присутствии спирта, по-видимому, протекает по схеме: **I** → 4,4,4′-трибром-**I** → 4,4-диэтокси-4′-бром-**I** → **V**. Для **VI** и некоторых других полиеновых кетонов не соблюдается положение Больмана (Ber., 1951, 84, 860) о том, что в спектре дикарбоновых соединений положение максимума определяется уже присутствием одной >CO-группы. Провитаминная активность: **I** 100%, **VI** 0%, **II** 43%, **VIII** 16%, **V** 17%. Пигменты хроматографировались преимущественно на известь-целит (2 : 1), частично на MgO-известь-целит (3 : 1 : 1) и на $CaCO_3$-целит (2 : 1) с вымыванием ацетоном. В-ва характеризовались коэф. распределения (КР) между гексаном, насыщ. 95%-ным $CH_3OH$, и 95%-ным $CH_3OH$, насыщ. гексаном. К р-ру 100 *мг* **I** в 10 *мл* технич. $CHCl_3$ (—18°, ток $N_2$) приливают р-р 100 *мг* БСИ в 10 *мл* технич. $CHCl_3$, через 30 сек. добавляют 200 *мг* N-фенилморфолина (ФМ), перемешивают 2 мин., кипятят 15 мин., разбавляют 40 *мл* гексана, встряхивают с 0,1 н. HCl, из верхнего слоя выделяют продукты р-ции: **III**, т. пл. 205—206°, КР 100 : 0; «дегидрокаротин III» (РЖХим, 1957, 54522); **IV**, т. пл. 175—178° (из бзл.-$CH_3OH$), КР 97 : 3; оксим, т. пл. 203—206°; **V**, т. пл. 192—194° (из бзл.-$CH_3OH$), КР 92 : 8; оксим, т. пл. 200—201° (из бзл.-$CH_3OH$); **VI**, т. пл. 213—214° (из хлф.-сп.), КР 50 : 50; моно-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 250°; ди-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. > 300°. Из **VIII** в $CHCl_3$ без спирта обработкой при 0° посредством БСИ и ФМ (как описано для **I**) получена смесь *цис*- и *транс*-**V**, общий выход 63%. Из **IV** в тех же условиях выход изомеров **V** 50%, а из 33 *мг* **VII** общий выход **V** 11 *мг*. К р-ру 22 *мг* **XI** в 10 *мл* чистого $CHCl_3$ прибавляют 15 капель насыщ. р-ра HCl-газа в чистом $CHCl_3$, выдерживают 30 мин., выделяют 3 *мг* **V**; аналогично **V** получен из **IX** и из **X**. Из 30 *мг* **IX** в $CHCl_3$ без спирта действием БСИ и ФМ (как **V** из **VIII**) получен **VI**, выход 16 *мг*. Из **X** в тех же условиях образуется 4-кето-4′-этокси-3′,4′-дегидро-β-каротин (**XII**), выход 1—2 *мг* из 16 *мг* **X**, т. пл. 209—210° (из хлф.-сп.), КР 44 : 56; в присутствии спирта из **X** (3,6 *мг*) получено лишь 0,6 *мг* **VI**. К р-ру 33 *мг* **V** в 33 *мл* $CHCl_3$ (без спирта) прибавляют 3,3 *мл* $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, через 2 мин. выливают р-р в 400 *мл* смеси ацетон-вода (1 : 4), извлекают 60 *мл* гексана, выделяют **IX**, выход 6 *мг*, т. пл. 164—167° (из хлф.-гексана), КР 34 : 66. К р-ру 50 *мг* **VI** в 100 *мл* смеси $C_6H_6$-эфир (1 : 9) прибавляют 100 *мг* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира, через 15 мин. избыток $LiAlH_4$ разлагают, получают **XI**, выход 90%, т. пл. 146—148° (из $CH_2Cl_2$-гексана), КР 22 : 78; диацетат **XI**, т. пл. 142—143° (из бзл.-$CH_3OH$), КР 86 : 14. В тех же условиях из 10 *мг* **IX** образуется 5 *мг* **XI**. К р-ру 5 *мг* **XI** в 8 *мл* 95%-ного $CH_3OH$ прибавляют каплю р-ра HCl в $CHCl_3$, через 7 мин. выделяется диметиловый эфир **XI**, выход 1 *мг*, т. пл. 153—154°. Аналогично из 25 *мг* **VIII** (с 99,5%-ным $CH_3OH$) получен метиловый эфир **VIII**, выход 6 *мг*, т. пл. 142—144° (из бзл.-$CH_3OH$), КР 99 : 1, а из 25 *мг* **IX** в абс. спирте — 10 *мг* **X**, т. пл. 154—156° (из хлф.-сп.). Из 50 *мг* **V** с 5 *мл* $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (как **IX** из **V**, но с последующим выливанием смеси в абс. спирт) также образуется *транс*-**X**, выход 8 *мг*, т. пл. 156—158° (из бзл.-$CH_3OH$); он же получен (как **V** из **XI**, но в присутствии спирта) из 40 *мг* **XI** и из 40 *мг* **IX**, выходы **X** соответственно 4 и 6 *мг*; в последнем случае выделено также 3 *мг* **V**. Из 50 *мг* **V** в 100 *мл* смеси $C_6H_6$ + эфир (1 : 9) действием $LiAlH_4$ в эфире получают **VIII**, выход 30 *мг*, т. пл. 174—175° (из бзл.-$CH_3OH$ или хлф.-сп.), КР 80 : 20; ацетат **VIII**, т. пл. 131—133° (из бзл.-$CH_3OH$), КР 94 : 6. Приведены кривые и данные спектров **IV**, **V**, **VI**, **VIII**, **XI** в УФ- и видимой области и данные спектров **II**, **III**, **IX** и **XII**. Все т-ры плавления исправлены.

Л. Фельдштейн

32607. **Исследования витамина D и родственных соединений. V. Подтверждение схемы, предложенной для фотохимических превращений провитаминов D, выяснение, в частности, места нахождения в этой схеме превитаминов D. Хавинга, Верлок, Кувут** (Studies on vitamin D and related compounds. V. Corroboration of the scheme proposed for the photochemical conversion of the provitamins D, in particular with regard to the place of the previtamins D. Havinga E., Verloop A., Koevoet A. L.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 4, 371—377 (англ.)

На основании экспер. данных показано, что при облучении УФ-светом (265—280 *мμ*) смеси радиоактивного эргостерина (**I**) и неактивного превитамина D

(II) в условиях, описанных ранее (см. сообщение IV, РЖХим, 1957, 77200), получена смесь, состоящая, в основном, из фракций витамина $D_2$ (III) и тахистерина$_2$ (IV) наряду с небольшим кол-вом люмистерина$_2$ (V), разделенных предварительной обработкой дигитонином и использованием разной скорости конденсации этих в-в с малеиновым ангидридом (VI). Найдено, что III и IV заметно отличаются по уд. активности (соответственно 2260 и 634 имп/мин. на 1 *мг*) и что II не является главным промежуточным продуктом при образовании IV и V из I. Поэтому сделан вывод, что схемы, предложенные ранее для этого процесса (РЖХим, 1956, 16237) неверны. Из того, что уд. активность IV значительно ниже, чем у I, выведено, что IV может образоваться не только из I, но и из II. Это подтверждает обратимость фотохим. процессов. Исправлены также константы скорости р-ции динитробензоатов II и III с VI, неверно вычисленных Веллюзом; исправленные величины соответственно равны $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ и $1{,}3(\pm 0{,}2) \cdot 10^{-2}$ *мл/ммоль/мин.* На основании анализа смеси, УФ-контроля за ходом р-ции и измерения уд. активностей выделенных фракций предложена новая схема этих фотохим. процессов, которые, вероятно, протекают через одно и то же возбужденное промежуточное состояние (VII), находящееся, возможно, в триплетной форме. VII, очевидно, представляет собой смесь 6,7-*s*-*транс*- и 6,7-*s*-*цис*-структур, которые могут перейти либо обратно в стероидную систему с образованием I и V, либо в II и IV с последующим переходом II в III.

Г. Сегаль

**32608. О фотоизомеризации провитамина D. Инхоффен** (Zur Photo-Isomerisierung der Provitamine D. Inhoffen H. H.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 17, 396—397 (нем.)

Схема фотоизомеризации провитамина D (I) под влиянием УФ-света, предложенная Хавингом (см. пред. реф.), подвергается критике. Автором показано, что при облучении кварцевые трубки прибора сильно разогреваются (до $\sim 50°$). Температурный фактор, который не учел Хавинга, может играть при фотоизомеризации существенную роль, так как образующийся в качестве промежуточного в-ва прекальциферол (II) при 60° на 85% превращается в витамин D. В схеме Хавинга не учтены также побочные р-ции (напр., превращение II в тахистерин). Не доказано предположение Хавинга, согласно которому различные фотохим. р-ции при облучении I проходят с равными скоростями.

Г. Сегаль

**32609. Новое в разделении оптических антиподов пантолактона. Синтезы D (+)-пантотената кальция. Каган, Хейнзелман, Уэйсблат, Грейнер** (A novel resolution of pantolactone the synthesis of D (+)-calcium pantothenate. Kagan Fred, Heinzelman Richard V., Weisblat David I., Greiner Ward), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3545—3549 (англ.)

D (—)-галактамин (I), очищ. через салицилиден- или бензилиденпроизводные (РЖХим, 1958, 32570), при сплавлении (100°, 4 часа) с избытком D (—)-пантолактона (II) образует (+)N-D-дульциламид D-2,4-диокси-3,3-диметилмасляной к-ты (III), выход 68%, т. пл. 117—118° (из абс. сп.), $[\alpha]D + 11°$. Аналогично из I и L (+)-II, в абс. спирте (кипячение, 12 час.) получен энантиоморф III в виде α-формы (α-IV), т. пл. 122—123° (из сп.), $[\alpha]D - 33°$; в других опытах получена β-форма (β-IV), т. пл. 162,5—165° (из водн. сп.), $[\alpha]D - 30°$, менее растворимая в горячем спирте. Для разделения рацемата II 100 *г* его растворяют в 500 *мл* абс. спирта, отгоняют 100 *мл* р-рителя, оставшийся р-р кипятят с 70 *г* I (17,5 часа, атмосфера $N_2$), по охлаждении кристаллизуется β-IV. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в 200 *мл* воды и посредством $CH_2Cl_2$ извлекают избыток II (50 *г*), оставшуюся смесь, по удалении воды, растворяют в спирте с отгонкой части его (для высушивания): после введения затравки β-IV (30°, 4 часа) кристаллизуется не β-IV, а чистый III. Общий выход (в скобках оптич. чистота): III, 70% (96%), IV 80% (93—98%). При применении в качестве затравки α-IV выходы и чистота продуктов ниже. При нагревании с 6%-ной HCl (100°, 3 часа) III и IV дают соответственно D (—)-II и L (+)-II, причем регенерируется 96—97% I в виде хлоргидрата. Биологически неактивный L (+)-II рацемизуется сплавлением с $Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$ (160°, 18 час.) или с порошком легкоплавкого стекла (195°, 16 час.); можно рацемизировать и непосредственно IV нагреванием с $CH_3ONa$ в сухом $CH_3OH$ в автоклаве (100°, 2 часа). Для синтеза Ca-соли D (+)-пантотеновой к-ты (V соль), 200 *мл* перегнанного метилцеллосольва кипятят с 87,3 ммоля Ca (1 час, атмосфера $N_2$), охлаждают до 35°, вводят 0,175 моля β-аланина (VI) и через 1 час 0,194 моля D (—)-II, перемешивают 2 часа, к черному р-ру добавляют целит, фильтруют, вводят затравку V, через 7 час. (35°) выход V 87—94%. При взаимодействии D (—)-II в абс. спирте с VI, адсорбированным на анионите с последующим промыванием р-ром $CaCl_2$, кроме V, выход 15%, получена смешанная Ca-соль пантотеновой и 2,4-диокси-3,3-диметилмасляной к-т $C_{15}H_{27}NO_9Ca$, выход 49%, т. пл. 226—230° (разл.), $[\alpha]D + 21°$, биологич. активность 67% от активности V.

В. Некрасов

**32610. Стипитатоновая кислота — аналог пуберулоновой кислоты из *Penicillium stipitatum* Thom. Сигал** (Stipitatonic acid: an analogue of puberulonic acid from *Penicillium stipitatum* Thom. Segal W.), Chemistry and Industry, 1957, № 30, 1040—1041 (англ.)

Из продуктов, образуемых *Penicillium stipitatum* Thom, выделен новый трополон $C_9H_4O_6$, т. пл. 237—237,5°, названный стипитатоновой к-той (I). Хим. и спектроскопич. изучение показало, что I относится к стипитатовой к-те (II) так же, как пуберулоновая к-та (III) относится к пуберуловой к-те (IV). При нагревании водн. р-ра I отщепляется 1 *г-экв* $CO_2$ с образованием II подобно превращению III в IV. При ацетилировании продукта гидролиза I получено диацетильное производное II, т. пл. 172° (разл.), идентичное описанному образцу. I образует продукт конденсации с *о*-фенилендиамином подобно III. ИК-спектр I указывает на наличие ангидридной и отсутствие карбоксильной группы. I в р-ре NaOH купулируется с диазотолуидином, что указывает на отсутствие заместителя в 5-положении трополонового ядра. Предложена ф-ла строения I.

М. Рабинович

**32611. Исследования биохимии микроорганизмов. 99. Продукты обмена *Aspergillus versicolor* (Vuillemin) Tiraboschi. Беркиншоу, Хаммади** (Studies in the biochemistry of micro-organisms. 99. Metabolic products of *Aspergillus versicolor* (Vuillemin) Tiraboschi. Birkinshaw J. H., Hammady I. M. M.), Biochem. J., 1957, 65, № 1, 162—166 (англ.)

Из сухого мицелия некоторых штаммов *Asp. versicolor* экстракцией петр. эфиром выделили стеригмато-

цистин $C_{10}H_{12}O_6$ (I), выход (неочищ.) 1,2—5,7%, т. пл. 247° (из амилацетата, затем возгонка), $[\alpha]^{20}D$ —398° (*c* 1; хлф.), содержит $CH_3O$- и две HO-группы, при сплавлении с KOH образует резорцин и $CH_3COOH$, при перегонке с Zn-пылью — антрацен. Диацетат **I**, т. пл. 228—229° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{22}_{5461}$ —237° (*c* 3,8; сп.); монометиловый эфир I, т. пл. 271—272° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{22}_{5461}$ —459° (*c* 1; сп.); моноэтиловый эфир **I**, т. пл. 261—262° (из сп.), $[\alpha]^{20}_{5461}$ —443° (*c* 1; сп.). При действии Br-воды I образует в-во $C_{18}H_{13}O_7Br_3$ (II), т. пл. 181—182° (разл.; из сп.). Кипячением I с 25%-ным спирт. р-ром KOH (36 час.) получили оптически неактивный изомер I — изостеригматоцистин (III), т. пл. 234° (из *н*-бутанола). Диацетат **III**, т. пл. 197—198° (из сп.); метиловый эфир III, т. пл. 162—163° (из хлф. + петр. эф.). Последующей экстракцией мицелия эфиром выделили в-во $C_{17}H_{18}O_6$ (IV), выход (неочищ.) 0,4—1,2%, т. пл. 233—234° (из хлф.), $[\alpha]^{22}_{5790}$ —178° (*c* 0,37; сп.). Окраска с р-ром $FeCl_3$ в спирте: **I** — светло-зеленая, **III** — зеленая, **IV** — красная. При обработке мицелия $CH_3OH$ получили *d*-маннит. Приведены данные УФ-спектров I—IV. Сообщение 98 см. РЖХимБх, 1958, 1818.

М. Запромётов

**32612. Исследования биохимии микроорганизмов. 100. Продукты обмена** *Penicillium atrovenetum* G. Smith. **Часть I. Атровенетин — новый кристаллический пигмент. Нилл, Рейстрик** (Studies in the biochemistry of micro-organisms. 100. Metabolites of *Penicillium atrovenetum*. G. Smith. Part I. Atrovenetin, a new crystalline colouring matter. Neill K. G., Raistrick H.), Biochem. J., 1957, **65**, № 1, 166—176 (англ.)

Из высушенного мицелия трех штаммов *Pen. atrovenetum* экстракцией (петр. эф., затем эф.) выделили кристаллич. пигмент атровенетин $C_{19}H_{18}O_6$ (I), выход 7—8%, т. пл. 295° (разл.; после возгонки), $[\alpha]^{21}_{5461}$ +154°, $[\alpha]^{21}_{5790}$ +116° (*c* 0,486; диоксан), образует устойчивый борацетат, хлоргидрат **I**, т. пл. 285—286° (разл.; из $CH_3COOH$ и HCl); перхлорат I (+$2H_2O$), т. пл. 230° (разл.; из этилацетата); триацетат **I**, т. пл. 187—188° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{22}_{5461}$ +104°, $[\alpha]^{22}_{5790}$ +84° (*c* 1,0; $CH_3COOH$). Из I и $CH_2N_2$ образуется монометиловый эфир **Ia** (II), т. пл. 262—263° (из ацетона), $[\alpha]^{21}_{5461}$ +224°, $[\alpha]^{21}_{5790}$ +176° (*c* 0,504; хлф.). Диацетат **II**, т. пл. 218—219° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{22}_{5461}$ +105°, $[\alpha]^{22}_{5790}$ +101° (*c* 0,501; диоксан). Диэтиловый эфир **II**, т. пл. 129—130° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{21}_{5461}$ +128°, $[\alpha]^{21}_{5790}$ +104° (*c* 0,497; сп.). Из I и $(CH_3)_2SO_4$ получен монометиловый эфир (**Iб**), т. пл. 226—227° (из $CH_3OH$). Одновременно с **II** образуется желтый триметиловый эфир (**III**), т. пл. 168—169° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{21}_{5461}$ +124°, $[\alpha]^{21}_{5790}$ +122° (*c* 1,036; $CH_3OH$-хлф.). Na-соль **III**, т. пл. 344° (разл.; из $CH_3OH$). Феррихлорид **III** $C_{22}H_{24}O_6 \cdot HFeCl_4$, т. пл. 148° (разл.); моноацетатперхлорат III $C_{24}H_{26}O_7 \cdot HClO_4$, т. пл. 185° (разл.; из $CH_3OH$), $[\alpha]^{22}_{5461}$ +148°, $[\alpha]^{22}_{5790}$ +132° (*c* 0,5; $CH_3COOH$). Вместе с **III** образуется его оранжевый изомер (**IV**), т. пл. 178—179° (из $CH_3OH$, $[\alpha]^{22}_{5461}$ +138°, $[\alpha]^{22}_{5790}$ +112° (*c* 0,505; сп.). Феррихлорид **IV**, т. пл. 151—152°. Из **III** и $CH_3J$ получены тетраметиловый эфир **Ia**, т. пл. 141—143° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{21}_{5461}$ +156°, $[\alpha]^{21}_{5790}$ +126° (*c* 1,0; сп.), и тетраметиловый эфир **Iб**, т. пл. 186—187° (из петр. эф.). I устойчив к щел. (1 н. KOH, кипячение 48 час.) и кислотному (2 н. $H_2SO_4$, кипячение 11 час.) гидролизам и к сплавлению с KOH. Действием $LiAlH_4$ из **III** получено в-во $C_{22}H_{24}O_5$, т. пл. 145—146° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{26}_{5461}$ +276°, $[\alpha]^{26}_{5790}$ +206° (*c* 1,00; сп.); из **IV** — изомер, т. пл. 203—204° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}_{5461}$ +200°, $[\alpha]^{20}_{5790}$ +156° (*c* 1,00; диоксан). Обработкой I щел. р-ром $H_2O_2$ получили в-ва: $C_{15}H_{16}O_7$, т. пл. 188° (из бзл.-петр. эф.), по-видимому, двуосновная к-та, и $C_{12}H_8O_7$, т. пл. 151—152° (после возгонки, по-видимому, трехосновная к-та). При окислении I конц. $HNO_3$ выделили в-во $C_{15}H_{14}O_9N_2 \cdot H_2O$ (V), т. пл. 239—240° (из разб. водн. HCl). Монометиловый эфир **V**, т. пл. 251° (из этилацетата). Из III при окислении $KMnO_4$ образуется в-во $C_{22}H_{22}O_8$, т. пл. 306—307° (из $CH_3OH$), при окислении $CrO_3$ — в-во $C_{19}H_{18}O_6$, т. пл. 277—278° (из водн. $CH_3COOH$), образует оксим, т. пл. 221° (из этилацетата). Перегонкой I с Zn-пылью получен пирен. Приводятся данные УФ-спектров полученных в-в, а также герквеинона, норгерквеинона и ксантогерквеина (VI). Синтезированы: тетраацетат **VI**, т. пл. 217°; пентаацетат нор-VI, т. пл. 235—236° (оба из этилацетата); гексаметиловый эфир нор-**VI**, т. пл. 109—110° (из петр. эф.). По-видимому, I идентичен с дезоксинорнгерквеиноном и является производным-9-оксиперинафтенона-1. М. Запромётов

**32613. Изучение гомомицина. IV. Строение гомомицина. Намики, Исоно, Андзай, Судзуки** (Studies on homomycin. IV. The structure of homomycin. Namiki Mitsuo, Isono Kiyoshi, Anzai Kentaro, Suzuki Saburo), J. Antibiotics, 1957, **A10**, № 1, 36—37 (англ.)

В молекуле гомомицина (I) содержатся остатки сахара, 3,4-диокси-α-метилкоричной к-ты (II) и 4,5-O-(или 5,6-O-)-метилен-*нео*-инозамина-2 (III). Действием $C_2H_5SH$ + HCl из I получены: $CH_2(SC_2H_5)_2$, меркапталь сахара $C_{12}H_{22}O_2S_3$, т. кип. 180—185°/2 *мм*, и кристаллич. в-во $C_{16}H_{21}NO_8$ (IV), т. пл. 257—259° (разл.). После кислотного гидролиза **IV** выделены *нео*-инозамин-2 (ср. РЖХим, 1957, 48124, 74574) и **II**; диметиловый эфир II, т. пл. 142—143°; диметоксиметиловый эфир **II** $C_{13}H_{16}O_4$, т. пл. 60—62°. При гидролизе **I** действием 1 н. NaOH (100°) образуется **III**, гигроскопичен; получены тетраацетат III и N-ацетат **III**, аморфные, как и III. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 69006. В. Некрасов

**32614. Константы кислотности тетрациклиновых антибиотиков. Стивенс, Мураи, Брунингс, Вудуорд** (Acidity constants of the tetracycline antibiotics. Stephens C. R., Murai K., Brunings K. J., Woodward R. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 4155—4158 (англ.)

Описанным ранее методом (Regna P. P. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4211) определены термодинамич. константы диссоциации окситетрациклина (I), хлортетрациклина (II) и тетрациклина (III). Значения $pK_a$ в различных областях pH связаны с определенными группировками в молекулах антибиотиков (в скобках приводятся значения $pK_a$ соответственно для хлоргидратов **I**, **II** и **III** в водн. р-рах при 25°): $pK_{a_1}$ (3,27; 3,30; 3,30) приписана системе $—COC(CONH_2){=}COH$ в кольце *A*; $pK_{a_2}$ (7,32; 7,44; 7,68) — группировке $—NH(CH_3)_2{}^+$; $pK_{a_3}$ (9,11; 9,27; 9,69) — фенольной β-дикетосистеме при $C_{(10)}$, $C_{(11)}$ и $C_{(12)}$ колец *B*, *C* и *D*. В нейтр. р-рах I, **II** и **III** находятся преимущественно в виде биполярного иона. Для хлоргидрата диметил-I значения $pK_a$ 7,5 и 9,4; УФ-спектр этого эфира изменяется в 0,1 н. щелочи. Значения $pK'_a$ в 50%-ном водн. р-ре $HCON(CH_3)_2$: **I** (амфотерный) 8,0; 9,8; нитрил **I** 7,0; 9,7; **III** (амфотерный) 8,3; 10,2; нитрил **III** 7,2; 10,1.

В. Некрасов

**32615. Синтез грамицидина С. Швицер, Зибер** (Die Synthese von Gramicidin S. Schwyzer R., Sieber P.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 3, 624—639 (нем.; рез. англ.)

Синтетическим путем получен грамицидин C(I) идентичный природному. Синтез I подтверждает ранее установленную для него структуру циклич. декапептида — цикло-L-валил-L-орнитил-L-лейцил-D-фенилаланил-L-пролил-L-валил-L-орнитил-L-лейцил-D-фенилаланил-L-пролил-. Хлоргидрат метилового эфира пентапептида-L-

валил-δ-N-n-тозил-L-орнитил-L-лейцил-D-фенилаланил-L-пролина (II) был получен по азидному методу, а необходимые для синтеза II метиловый эфир арбобензокси (кбз)-L-валил-δ-N-n-тозил-L-орнитина (III) и хлоргидрат метилового эфира L-лейцил-D-фенилаланил-L-пролина (IV) получены с применением активированных эфиров (см. РЖХим, 1958, 28969). Из II и трифенилхлорметана получают метиловый эфир тритил-L-валил-δ-N-n-тозил-L-орнитил-L-лейцил-D-фенилаланил-L-пролина (V). Омыление V дает тритил-L-валил-δ-N-n-тозил-L-орнитил-L-лейцил-D-фенилаланил-L-пролин (VI), который вводят в р-цию с метиловым эфиром пентапептида (II) при помощи 1-циклогексил-3-[2-морфолинил-(4)-этил]-карбодиимида (VII). Полученный метиловый эфир тритил-(L-валил-δ-N-n-тозил-L-орнитил-L-лейцил-D-фенилаланил-L-пролина)$_2$ (VIII) омылялся до тритилдекапептида (IX). IX превращался в n-нитрофениловый эфир тритилдекапептида (X). Осторожное отщепление тритильной группы от X при помощи трифторуксусной к-ты (XI) дает n-нитрофениловый эфир L-валил-δ-N-n-тозил-L-орнитил-L-лейцил-D-фенилаланил-L-пролил-L-валил-δ-N-n-тозил-L-орнитил-L-лейцил-D-фенилаланил-L-пролина (XII). Внутримолекулярной циклизацией XII получен синтетич.-δ-N-n-тозилграмицидин C (XIII). Действием Na в жидком $NH_3$ XIII превращен в I, выделенный в виде дихлоргидрата. Синтетич. и природный I обнаруживают одинаковую активность по отношению к 19 штаммам микроорганизмов. Кристаллич. форма, ИК-спектры, порошкограммы и $R_f$ 0,95 в 4 системах р-рителей совпадают для обоих препаратов. К 9 *г* хлоргидрата этилового эфира D-фенилаланина и 10,7 *г* триэтиламина (XIV) в 50 *мл* тетрагидрофурана прибавлено 15 *г* n-нитрофенилового эфира кбз-L-лейцина. Через 5 час. р-р вылит в 400 *мл* воды при 0°, в осадке этиловый эфир кбз-L-лейцил-D-фенилаланина (XV). Выход XV 84%, т. пл. 106° (из бзл.-петр. эф.). Омыление XV дало кбз-L-лейцил-D-фенилаланин (XVI), выход 96%, т. пл. 64—66°. 11,44 *г* XVI при охлаждении смешаны с 23 *г* хлорацетонитрила и 11,5 *мл* XIV, через 45 час. (~20°) смесь обработана 500 *мл* 2 н. HCl, осадок растворен в эфире с добавлением этилацетата, р-р промыт $NaHCO_3$ и водой. После отгонки р-рителя получен цианметиловый эфир кбз-L-лейцил-D-фенилаланина (XVII). Выход 94%, т. пл. 102—103° (из бзл. и петр. эф.). Смесь 11,18 *г* XVII, 4,2 *г* хлоргидрата метилового эфира L-пролина, 6,5 *мл* тетрагидрофурана, 8 *мл* XIV и 0,2 *мл* лед. $CH_3COOH$ выдержана 67 час. при ~20°, прибавлен 1 *мл* воды и через 45 мин. добавлением воды осаждено масло, которое затем экстрагировано эфиром, экстракт промыт разб. NaOH, HCl и водой. Полученное после отгонки р-рителя в-во растворено в $C_6H_6$ и очищено фильтрованием через $Al_2O_3$. Выход метилового эфира кбз-L-лейцил-D-фенилаланил-L-пролина (XVIII) 67%. 6,54 *г* XVIII в 65 *мл* $CH_3OH$ и 12,5 *мл* 1 н. HCl гидрировали над 650 *мг* 10%-ной Pd/C. Выход IV 71%, т. пл. 240 (разл.; из сп. и эф.), $[\alpha]^{23}D - 38 \pm 4°$ (*c* 0,72; $CH_3OH$). Аналогично XV из n-нитрофенилового эфира кбз-L-валина и метилового эфира δ-N-n-тозил-L-орнитина с 67% выходом получен III, т. пл. 144—145° (из ацетона и эф.). 100 *мг* II в 1,5 *мл* $CHCl_3$ обработано 100 *мг* трифенилхлорметана и 5 каплями XIV, через 5 час. (~20°) р-р упарен, остаток промыт смесью эфира и петр. эфира (1 : 1), затем растворен в этилацетате, р-р промыт р-ром винной к-ты, водой и упарен. Выход V 97%, т. пл. 123,5—125,5° (из бзл. петр. эф.) К 0,615 *г* V в 23 *мл* диоксана прибавлено 9 *мл* 0,5 н. NaOH и 1,5 *мл* $CH_3OH$ до образования прозрачного р-ра. Р-р выдерживался при 36—38° 1 час, диоксан отогнан до сильного помутнения р-ра, последний вылит в р-р 0,7 *г* лимонной к-ты в воде при 0°. После экстракции этилацетатом и отгонки р-рителя получено 0,503 *г* VI (стеклообразного в-ва), которое подробно не характеризовалось. К 500 *мг* II в 5 *мл* этилацетата прибавлено 0,5 *мл* XIV, фильтрат упарен в вакууме досуха и остаток растворен в 5 *мл* этилацетата. К р-ру прибавлено 580 *мг* VI и 155 *мг* VII (р-цию можно провести в ацетонитриле, применяя 1,3-дициклогексилкарбодимид). Спустя 7 час. при 20° прибавлен этилацетат и р-р промыт HCl, $NH_4OH$, водой на холоду. После отгонки р-рителя и переосаждения из $C_6H_6$ эфиром получено 835 *мг* VIII, выход 80%, т. пл. 140—142°, $[\alpha]^{23}D - 67° \pm 3°$ (*c* 0,7 $CH_3OH$). 800 *мг* VIII в 70 *мл* диоксана обработаны 11 *мл* 0,5 н. NaOH и 3 *мл* $CH_3OH$ при 37° в течение 2 час., затем смесь вылита в 900 *мл* воды при 0° и подкислена лимонной к-той. Через 2,5 часа осадок отфильтрован. Получено 600 *мг* IX, выход 76%, т. пл. 133—134°. Для подтверждения структуры IX проведено удаление тритильной группы и получившийся декапептид введен в р-цию с фтординитробензолом. Гидролизат полученного динитрофенилдекапептида содержит все 5 аминокислот и динитрофенил-L-валин. 540 *мг* IX и 500 *мг* ди-n-нитрофенилсульфита растворены в 5 *мл* $NC_5H_5$; через 5 час. при 20° р-р упарен, остаток растворен в этилацетате, промыт р-ром винной к-ты и водой, после упаривания остаток многократно обработан смесью эфира и петр. эфира (1 : 1). В остатке 500 *мг* X 92% чистоты. 500 *мг* X растворено в 10 *мл* XI. При −5 — 0° прибавлено 10 *мл* воды. Через 15 мин. (−5°) выпавший трифенилкарбинол отфильтрован, фильтрат охлажден до −80° и лиофилизован. Остаток тщательно промыт эфиром. Получено 400 *мг* XII. Р-р 390 *мг* XII в 10 *мл* диметилформамида и 3 каплях лед. $CH_3COOH$ прибавлен по каплям (4 часа, перемешивание, 55°) к 75 *мл* $NC_5H_5$. После 1 часа стояния при 55° р-р упарен, остаток экстрагирован смесью петр. эфира и эфира (1 : 1), затем эфиром при кипячении. Нерастворившееся в-во растворено в смеси *изо*-$C_3H_7OH = CH_3OH = H_2O$ (1 : 1 : 1). Р-р профильтрован через колонку с сильноосновным анионитом мерк-I, затем через колонку сильнокислого катионита мерк-III. К фильтрату при 45° медленно прибавлена вода, осадок отфильтрован. Получено 170 *мг* XIII 80% чистоты (выход 41%). Р-р XIII в смеси $C_6H_6 = CHCl_3$ (9 : 1) пропущен через колонку $Al_2O_3$, фильтрат отброшен, в-во элюировано $CHCl_3$ и этилацетатом. Получено 92,2 *мг* XIII, выход 28%, т. пл. 318° (разл.; из 65%-ного сп.). Вместо хроматографии на $Al_2O_3$ XIII может быть очищен противоточным распределением в системе $CCl_4$-85%-ный $CH_3OH$ (1 : 1). Т. пл. 319 (разл.), $[\alpha]^{24}D - 186,3 \pm 10°$ (*c* 0,669; $CH_3COOH$). 30 *мг* хлоргидрата природного I в 5 *мл* $NC_5H_5$ обработано 200 *мг* n-толуолсульфохлорида. Через 5 час. при 40° р-р упарен, остаток промыт смесью эфира и петр. эфира (1 : 1), затем водой. После хроматографии на $Al_2O_3$ и перекристаллизации из 65%-ного спирта получен XIII, т. пл. 319° (разл.), $[\alpha]^{24}D - 182,5 \pm 10°$ (*c* 0,596; лед. $CH_3COOH$). 140 *мг* синтетич. XIII суспендировано в 80 *мл* жидкого $NH_3$. Прибавлен Na (70 *мг*) до неисчезающего голубого цвета, избыток Na разрушен $NH_4Cl$ и прибавлено еще ~200 *мг* $NH_4Cl$ для образования хлоргидрата I. После удаления р-рителя остаток быстро высушен в вакууме и обработан 1 н. HCl. После многократного переосаждения 1 н. HCl из спирта или противоточного распределения в системе $CHCl_3 = CH_3OH = 0,01$ н. HCl (10 : 7 : 3) получен синтетич. I, выход 70—90%, т. пл. 278—279 (разл.), $[\alpha]^{24}D - 289 \pm 10°$ (*c* 0,43; в 70%-ном сп.). Природный I имеет т. пл. 277—278 (разл.). Депрессии с синтетич. I не дает.

В. Степанов

**32616. Дезаминирование амидов кислот и аминокислот редкоземельными металлами. Баман, Трапман, Ротер** (Desaminierung von Säureami-

den und Aminosäuren durch seltene Erdmetalle. Bamann E., Trapmann H., Rother A.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 7, 232 (нем.)

Изучен новый случай каталитич. разложения C—N-связи, что ранее было показано на пептидах (РЖХимБх, 1958, 2829). Хроматографией на бумаге исследовали каталитич. действие лантана (**I**), церия-III (**II**) и церия-IV (**III**) на аспарагин и другие аминокислоты при 70° и pH 8,6. Под действием **I** и лучше **II** дезамидируются аргинин и серин, а аспарагин дезамидируется с образованием аспарагиновой к-ты. **III** практически не действует. Лизин, валин, изолейцин, тирозин и триптофан к действию в этих условиях **I**, **II** и **III** устойчивы. Р. Костяновский

32617. **Синтез некоторых аминокислот и родственных соединений. Часть I. Махаджани, Рай** (Synthesis of some amino-acids and related products. Part I. Mahajani P. B., Ray J. N.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 7, 455—458 (англ.)

Предложен метод синтеза α-аминокислот, β-окси-α-аминокислот и производных 3-аминокумарина конденсацией $CH_2=NCH_2CN$ (**I**) с различными альдегидами. Изучена конденсация **I** с фенолами по схеме: $ArH + I \rightarrow ArCH_2NHCH_2CN \xrightarrow{ArH} ArCH_2Ar$. К р-ру 1,5 *г* параформа в спирте прибавляют несколько капель р-ра $C_2H_5ONa$, 30 *мл* р-ра 3 *г* **I** и остальной р-р $C_2H_5ONa$ (всего из 1,15 *г* Na) (50—60°, 10 мин.) через 12 час. (40°) подкисляют $CH_3COOH$ и упаривают в вакууме; выход $CH_2=NCH(CN)CH_2OH$ 2,5 *г*, т. пл. 64° (из абс. сп.), его растворяют в миним. кол-ве воды, нагревают при 100° с 2 *экв* 10%-ной $H_2SO_4$ и обрабатывают $BaCO_3$. Выход -серина 2 *г*. Аналогично из 3,4 *г* **I** в 30 *мл* абс. спирта и 2,2 *г* паральдегида получают $CH_2=NCH(CN)CH(OH)CH_3$, который гидролизуют HCl при ~100° до DL-треонина, выход 70%. Из **I** и *п*-анисового альдегида получен $CH_2=NC(CN)=CHC_6H_4OCH_3$-*п*, выход 70%, т. пл. 126° (из 80%-ного сп.), а из него гидролизом 15%-ной HCl при 100° — α-амино-β-(*п*-метоксифенил)-акриловая к-та (осаждена при pH 5,5); восстановлением последней 2,5%-ной амальгамой Na получен L-тирозин, выход 60%. Аналогично из **I** и пиперональ получены $CH_2=NC(CN)=$ $=CHC_6H_3O_2CH_2=3,4$, выход 80%, т. пл. 220° (из бзл.), α-амино-β-(3,4-метилендиоксифенил)-акриловая к-та, т. пл. 127° (из воды); и α-амино-β-(3,4-метилендиоксифенил)-пропионовая к-та, т. пл. 238° (из воды). Из вератрового альдегида получены $CH_2NC(CN)=CHC_6H_3$-$(OCH_3)_2$-3,4, т. пл. 172°; α-амино-β-(3,4-диметоксифенил)-акриловая к-та, т. пл. 143° (из водн. сп.). 6,1 *г* салицилового альдегида и 3,4 *г* **I** в лед. $CH_3COOH$ насыщают HCl при 0° и через 12 час. осадок гидролизуют HCl. Щелочью осаждают 3-аминокумарин, т. пл. 127—128° (из водн. сп.); выход ацетильного производного 5,6 *г*, т. пл. 201°. Аналогично из *о*-метоксисалицилового альдегида получен 8-метоксиаминокумарин, выход 60%, т. пл. 201°; из β-резорцилового альдегида — 7-окси-3-аминокумарин, выход 60%, т. пл. > 260°. К 5 *г* *п*-крезола в конц. водн. р-ре 2 *г* KOH прибавляют 3,2 *г* **I** в 25 *мл* абс. спирта (pH 9), кипятят 1 час, сгущают в вакууме, подкисляют $CH_3COOH$, выпавшее масло отделяют, гидролизуют HCl и получают *п*-$HOC_6H_4CH_2$-$NHCH_2COOH \cdot HCl$, т. пл. 243°. Аналогично из *м*-крезола получен мета-изомер с т. пл. 209°. 1,7 *г* **I**, 3,6 *г* β-нафтола и 1,4 *г* KOH в 20 *мл* спирта кипятят 2 часа. Через 12 час. фильтрат подкисляют $CH_3COOH$ и получают β,β′-диокси-α,α′-динафтилметан, т. пл. 203°; диацетат, т. пл. 215°. При проведении той же р-ции при pH 9 (6 час., 80°), подкислении и гидролизе 15%-ной HCl получают 2-окси-1-гомонафтиламиноуксусную к-ту, т. пл. 223°. С. Аваева

32618. **Синтезы α-аминокислот. Сообщение VIII. Конфигурация анилидов α-амино-β-оксимасляной кислоты. Эрхарт, Хенниг** (Synthesen von α-Aminosäuren, VIII. Mitteilung: Die Konfiguration der α-Amino-β-hydroxybuttersäure-anilide. Ehrhart Gustav, Hennig Ingeborg), Chem. Ber., 1956, **89**, № 9, 2124—2131 (нем.)

Восстановлением анилидов α-оксимино- и α-фенилазоацетоуксусной к-ты Zn в $CH_3COOH$ получены анилиды α-ациламиноацетоуксусных к-т, гидрирование которых на скелетном Ni приводит к производным аллотреонина (**I**) и треонина (**II**). Непосредственное восстановление исходных в-в на скелетном Ni приводит главным образом к производным **I**. Осуществлено превращение анилида **I** (**III**) и *п*-фенетедида **I** (**IV**) в производные **II** (ср. Elliot D. F., J. Chem. Soc., 1950, 62). К 100 *г* анилида α-оксиминоацетоуксусной к-ты в 300 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 100 *г* Zn-пыли, через 1 час (30—40°) постепенно прибавляют 3 *л* воды и перемешивают несколько часов. Осадок кипятят с $CH_3OH$. Из фильтратов выделяют анилид α-ацетиламиноацетоуксусной к-ты (**V**), выход 75 *г*, т. пл. 153° (из $CH_3OH$). Аналогично из 500 *г* *п*-фенетидида α-оксиминоацетоуксусной к-ты получают 465 *г* *п*-фенетидида α-ацетиламиноацетоуксусной к-ты (**VI**), т. пл. 164—165° (из $CH_3OH$). Из *п*-фенетидида ацетоуксусной к-ты получают *п*-фенетидид α-фенилазоацетоуксусной к-ты (**VII**) (см. Bülow C., Neber P., Ber., 1912, **45**, 3736), выход 100%, т. пл. 126° (из сп.). Аналогично получен N-метил-α-фенетидид α-фенилазоацетоуксусной к-ты (**VIIa**), т. пл. 133—135° (из 50%-ного сп.). Восстанавливают 50 *г* **VII** в 600 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 118 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 33 *г* Zn-пыли (см. **V**), выход **VI** 34 *г*. Нитрозируют 68 *г* анилида ацетоуксусной к-ты в 136 *мл* лед. $CH_3COOH$ 30 *г* $NaNO_2$, через 15 мин. прибавляют 1 *кг* льда, 180 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 80 *г* Zn-пыли. Через 1 час фильтрат перемешивают 30 мин. с 60 *г* хлорангидрида фенилуксусной к-ты и 360 *г* $CH_3COONa$. Выход анилида α-фенацетиламиноацетоуксусной к-ты (**VIII**) 45 *г*, т. пл. 158—160° (из $CH_3OH$). Аналогично из 127,5 *г* *п*-фенетидида ацетоуксусной к-ты получают 102 *г* *п*-фенетидида α-фенацетиламиноацетоуксусной к-ты (**IX**), т. пл. 174° (из сп.). 75 *г* **V** в 500 *мл* $CH_3OH$ гидрируют над скелетным Ni при 100° и 100 *ат* $H_2$. Выход анилида N-ацетилаллотреонина (**X**) 42%, т. пл. 202° (из сп.). Анилид O, N-диацетилаллотреонина, т. пл. 201° (из сп.). Гидрированием 45 *г* **VIII** над скелетным Ni в 80%-ном $CH_3OH$ при 50° получают анилид N-фенацетилаллотреонина (**XI**), выход 38 *г*, т. пл. 218°. Аналогично гидрируют **VI** (60° и 100 *ат*), выход *п*-фенетидида N-ацетилаллотреонина (**XII**) 58%, т. пл. 205°. Выход *п*-фенетидида N-ацетилтреонина (**XIII**) 42%, т. пл. 174°. *п*-Фенетидид O, N-диацетилаллотреонина, т. пл. 212° (из сп.). *п*-Фенетидид N-фенацетилаллотреонина (**XIV**) получают гидрированием **IX**, т. пл. 222—223°. 20 *г* **X** кипятят с 40 *мл* HCl (1 : 1), фильтруют, прибавляют $K_2CO_3$ до pH 8 и экстрагируют $CH_2Cl_2$ **III**, т. пл. 103—104° (из этилацетата). 24 *г* **XI** кипятят 15 мин. с 120 *мл* HCl (1 : 1), разбавляют 200 *мл* воды, фильтруют, экстрагируют эфиром, водн. р-р подщелачивают $K_2CO_3$ и экстрагируют эфиром **III**. 20 *г* **XIII** кипятят 45 мин. с 50 *мл* пропанола и 100 *мл* HCl (1 : 1), упаривают и подщелачивают NaOH; выход **IV** 11 *г*, т. пл. 114—115°. Аналогично из 25 *г* **XII** получают 17 *г* **IV**. 70 *г* **VII** гидрируют в 1 *л* 85%-ного $CH_3OH$ над скелетным Ni, р-р упаривают и обрабатывают 2 н. HCl. Фильтрат подщелачивают 2 н. NaOH до pH 8; выход **IV** 73%. Аналогично из **VIIa** получают N-метил-*п*-фенетидид **I**. 15 *г* **III** кипятят 90 мин. с 90 *мл* 48%-ной HBr, фильтрат упаривают в вакууме до сиропа, растворяют в небольшом кол-ве воды, подщелачивают до pH 8 и экстрагируют эфиром. Водн. слой обрабатывают спиртом, выход **I** 61%, т. пл. 245°. Анало-

гично получают **I** из **IV** (выход хуже). 25 *г* **III** нагревают с 25 *г* хлоргидрата бензиминоэфира при 100°. После окончания выделения газа в-во растирают с водой, затем со спиртом и получают анилид *эритро*-5-метил-2-фенилоксазолинкарбоновой-4 к-ты (*эритро*-**XV**), т. пл. 118° (из сп.). Аналогично из 63 *г* **IV** получают 56 *г* *n*-фенетидид *эритро*-5-метил-2-фенилоксазолинкарбоновой-4 к-ты (*эритро*-**XVI**), т. пл. 143° (из сп.). 5 *г* *эритро*-**XVI** кипятят 30 мин. с 2 н. HCl; выход хлоргидрата *n*-фенетидида O-бензоилаллотреонина 3 *г*, т. пл. 193° (из сп.); последний при кипячении 3 часа с HCl (1 : 1) превращается в **IV**. *n*-Фенетидид O, N-диацетилтреонина, т. пл. 182—183° (из сп.). 3 *г* *эритро*-**XV** обрабатывают 60 *мл* спирта и 4 *мл* р-ра $C_2H_5ONa$ (11,5 *г* Na в 300 *мл* спирта) 5 мин. при 10—15°, выливают в 600 *мл* воды. Эфиром экстрагируют *трео*-**XV**, который кристаллизуют петр. эфиром из р-ра в этилацетате, т. пл. 75—80° (из сп.). 40 *г* *эритро*-**XVI**, 600 *мл* спирта, 50 *мл* диметилформамида и 70 *мл* р-ра $C_2H_5ONa$ (см. выше) встряхивают при 15—20° до растворения и выливают в воду, выход *трео*-**XVI** 38 *г*, т. пл. 106° (из сп.). То же превращение можно осуществить действием щелочи в водн. спирте. 42 *г* *трео*-**XVI** кипятят 2,5 часа с 200 *мл* конц. HCl и 300 *мл* воды, прибавляют 200 *мл* $CH_2Cl_2$, подщелачивают 5н. NaOH и экстрагируют $CH_2Cl_2$ *n*-фенетидид **II**, выход 13 *г*, т. пл. 121° (из этилацетата). *n*-Фенетидид **II** получают также омылением **XIII** HCl. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 11865.

С. Аваева

32619. **Тозил-α-аминокислоты. II. Применение хлорангидридов для синтеза пептидов в щелочной среде.** Бичам (Tosyl-α-amino acids. II. The use of the acid chlorides for peptide synthesis in the presence of aqueous alkali. Beecham A. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3262—3263 (англ.)

На примере взаимодействия хлорангидрида тозил-L-валина (**I**) с глицином (**II**) изучались оптимальные условия образования пептидов из тозилированных хлорангидридов аминокислот в щел. среде. Удовлетворительного выхода тозил-L-валилглицина (**III**) получено не было, так как при pH < 8 **I** гидролизуется, при pH > 8 идет расщепление **I** (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 18136). Наибольший выход **III** (36—38%) получают при прибавлении р-ра **I** в диоксане к водн. р-ру **II** при pH 8—9 (NaOH или избыток MgO). Не расщепляющиеся в щел. среде хлорангидриды тозил-L-пролина (**IV**) и тозил-DL-глицина (**V**) легко дают пептиды соответственно с L-оксипролином (**VI**) и L-пролином (**VII**). Благодаря более слабому индукционному эффекту $CH_3$-группы по сравнению с $(CH_3)_2CH$— хлорангидрид тозил-DL-аланина (**VIII**) расщепляется менее энергично, чем **I**; при сливании бензольного р-ра **VIII** и щел. р-ра **II** образуется тозил-DL-аланилглицин (**IX**) с выходом 80%. При замене **VIII** хлорангидридом тозил-L-лейцина (**X**) пептида не образуется, в основном идет расщепление **X**. К р-ру 0,01 моля **II** в 20 *мл* воды, содержащему 1 *г* MgO (pH 10,5), при охлаждении и встряхивании прибавляют 0,01 моля **I** в 20 *мл* диоксана. Суспензию встряхивают 10 мин. и оставляют на 20 мин. Фильтрат (pH 8) подкисляют, выделившийся в виде масла **III** закристаллизовывают эфиром, растворяют в водн. $NaHCO_3$ и подкисляют. Получают 1,06 *г* **III**, т. пл. 173,5—174,5°. К р-ру 0,01 моля **VI** в 20 *мл* 1 н. NaOH прибавляют 0,01 моля **IV** и смесь встряхивают 20 мин. при охлаждении. После подкисления 10 *мл* 1 н. HCl получают 3,4 *г* тозил-L-пролил-L-оксипролина, т. пл. 224—224,5° (осажден к-той из р-ра $NaHCO_3$), $[\alpha]^{36}D - 198°$ (*c* 1; в 0,5 н. $KHCO_3$). К р-ру 0,05 моля **VII** в 100 *мл* 1 н. NaOH и 100 *мл* диоксана прибавляют порциями при перемешивании 0,05 моля **V**. Через 18 час. подкисляют HCl до pH 6 и упаривают до 30 *мл*, тозилглицил-L-пролин (**XI**) при стоянии кристаллизуется. Выход **XI** 8,2 *г* т. пл. 183—184° (переосажден к-той из р-ра $NaHCO_3$), $[\alpha]^{27}D - 71°$ (*c* 1; в 0,5 н. $KHCO_3$). Встряхивают 16 час. 0,01 моля **VIII** в 80 *мл* $C_6H_6$ с 0,01 моля **II** в 20 *мл* 1 н. NaOH. Водн. слой нагревают до 90°, подкисляют 10 *мл* 1 н. HCl. Получают 2,35 *г* **IX**, т. пл. 149—150°.

Р. Грачева

32620. **Разделение на оптические антиподы этилового эфира DL-аланилглицина при помощи дибензоил-D-винной кислоты.** Лоссе (Racematspaltung des DL-Alanylglycin-äthylesters mit Dibenzoyl-D-weinsäure. Losse Günter), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1279—1282 (нем.)

Описано получение оптически чистых антиподов аланилглицина и этилового эфира аланилглицина расщеплением рацемич. этилового эфира аланилглицина (**I**) с дибензоил-D-винной к-той (**II**). Показана применимость полученных пептидов для синтеза высокомолекулярных оптически активных пептидов. Р-р 14 *г* **I** в 45 *мл* абс. спирта слили при ~20° с р-ром 15 *г* **II** ($[\alpha]^{20}D - 110°$ (*c* 0,9; сп.), мол. соотношения **II** : **I**-2 : 1. Через 24 часа (~20°) отделили кислую соль этилового эфира L-аланилглицина дибензоил-D-винной к-ты (**III**), выход 13,5 *г*, т. пл. 181—182°, $[\alpha]^{20}D - 65°$ (*c* 0,26; сп.). **III** стояла 15 мин. (~20°) с 0,37 н. $Ba(OH)_2$. Нейтр-цией 0,37 н. $H_2SO_4$ получен р-р L-аланилглицина (**IV**) (сульфат). После обработки р-ра сульфата **IV** 0,37 н. $Ba(OH)_2$, фильтрования, упаривания в вакууме и высаживания ацетоном получен **IV**, выход 83%, оптич. чистота 86%, т. пл. 232—234° (переосаждение из воды ацетоном), $[\alpha]^{21}D + 48,3°$ (*c* 1,10; вода). Маточный р-р от **III** упарили в вакууме и высадили эфиром кислую соль этилового эфира D-аланилглицина-D-винной к-ты (**V**), $[\alpha]^{20}D$ от —50 до —55° (*c* 0,4; сп.). **V** гидролизовали $Ba(OH)_2$ аналогично **III**. Получен D-аланилглицин с оптич. чистотой 40—50%, т. пл. 233—235° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}D - 46,6°$ (*c* 1,02; вода). Аналогично проводили разделение на оптич. антиподы 22,0 *г* **I** с помощью **II** в мол. отношении 1 : 1, выход **III** 33,5 *г*, т. пл. 188—189° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{21}D - 64°$ (*c* 0,23; сп.). Этиловый эфир L-аланилглицина (**VI**) (хлоргидрат) получен пропусканием HCl в спирт. р-р **III** и высаживанием абс. эфиром. **VI** выделен из хлоргидрата р-ром аммиака в $CHCl_3$ в присутствии $Na_2SO_4$. К **III** при охлаждении приливали небольшой избыток р-ра $NH_3$ в $CHCl_3$. После осаждения аммонийной соли **II** добавлением $K_2CO_3$ и трехкратного кол-ва $CHCl_3$, фильтрат **VI** обрабатывали $K_2CO_3$ и активированным углем, выход **VI** 80—90%, $[\alpha]^{20}D + 3,2°$ (*c* 14; сп.). Из **V** (аналогично **VI** из **III**) получен этиловый эфир D-аланилглицина (**VII**). Метод применим и к основным солям эфиров аминокислот дибензоил-D-винной к-ты, **VI** и **VI** использованы для синтеза оптически активных L-аланил-L-аланилглицина, D-аланил-D-аланилглицина, L-лейцил-L-аланилглицина.

В. Светлаева

32621. **Получение оптически активных эфиров простейших аминокислот из DL-соединений путем расщепления рацемата дибензоил-D-винной кислотой.** Лоссе, Ешкейт (Gewinnung der optisch aktiven Ester einfacher Aminosäuren aus den DL-Verbindungen durch Racematspaltung mit Dibenzoyl-D-weinsäure. Losse Günter, Jeschkeit Hans), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1275—1278 (нем.)

Описано получение D и L-эфиров аминокислот из дибензоилтартратов эфиров аминокислот. Расщепление тартратов проводили в эфире карбонатом калия, или лучше, действием спирт. р-ра HCl с выделением хлоргидратов эфиров. В опытах с эфирами лейцина и валина лучшие результаты получены при работе с кислыми тартратами. Диастереоизомеры дибензоил-D-тартратов эфиров фенилаланина, валина и аланина получали по ранее описанному методу (РЖХим, 1954, 43042). Для получения дибензоил-D-тартрата этилового эфира

D-фенилаланина (I) (выход 90%, т. пл. 138—140°, $[\alpha]^{21}D - 69{,}39°$) и дибензоил-D-тартрата этилового эфира L-фенилаланина (II) (выход 80%, т. пл. 150—152°, $[\alpha]^{20}D - 40{,}70°$) смешивают 10 *г* этилового эфира D,L-фенилаланина и 10 *г* дибензоил-D-винной к-ты (**III**) [т. пл. 89—90°, $[\alpha]^{20}D - 110{,}4°$ (*c* 0,548, сп.)] (Butler C. L., Cretcher L. H., J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 2605) в 72 *мл* абс. этанола и оставляют для кристаллизации на 2 часа при 21°. 8 *г* **I** смешивают с 8 *мл* абс. этанола и несколько минут пропускают сухой HCl, выделившуюся **III** отделяют и к холодному р-ру приливают 250—300 *мл* эфира. Выделяется хлоргидрат этилового эфира D-фенилаланина с выходом 85%, т. пл. 153—154°, $[\alpha]^{20}D + 6{,}85°$ (*c* 2,336; вода). Аналогично из **II** получают хлоргидрат этилового эфира L-фенилаланина с выходом 91%, т. пл. 154°, $[\alpha]^{22}D - 7{,}32°$ (*c* 3,140; вода). 12 *г* этилового эфира D,L-валина и 15,7 *г* **III** смешивают со 170 *мл* абс. этанола и оставляют на 24 часа при 21°. В 1 фракции (т. пл. 186°, $[\alpha]^{21}D - 79{,}0°$) и 2 фракции (т. пл. 183°) выделяется кислый дибензоил-D-тартрат этилового эфира L-валина (**IV**), 3 фракция (из маточного р-ра), т. пл. 170°, $[\alpha]^{26}D - 64{,}30°$. Встряхивают 7 *г* **IV** и 25 *мл* насыщ. р-ра $K_2CO_3$ в эфире. Эфирный р-р сушат и перегоняют, выход этилового эфира L-валина 67%, т. кип. 68°/10 *мм*, $[\alpha]^{22}D + 24{,}98°$ (*c* 4,924; сп.). Из 3 фракции аналогично получают эфир валина с т. кип. 69—70°/12 *мм*, $[\alpha]^{20}D + 7{,}15°$ (*c* 19,02; сп.). Этиловый эфир D-валина, выход 65%, т. кип. 65°/10 *мм*, $[\alpha]^{20}D - 16{,}10°$ (*c* 30,42; сп.), выделяют из остатка после отделения 3 фракции. Смесь 6,55 *г* бензилового эфира D,L-аланина и 7,2 *г* **III** в 50 *мл* этанола оставляют на 48 час. при 21°, выделяют 5,7 *г* дибензоил-D-тартрата бензилового эфира D-аланина (**V**) с т. пл. 146—148°, $[\alpha]^{22}D - 48{,}13°$, и 5,5 *г* дибензоил-D-тартрата бензилового эфира L-аланина (**VI**) с т. пл. 124—126°, $[\alpha]^{21}D - 58{,}30°$. Из **V** со спирт. р-ром HCl получают хлоргидрат бензилового эфира D-аланина с выходом 86,5%, $[\alpha]^{22}D + 8{,}52°$ (*c* 4,34; 0,1 н. HCl). Аналогично из **VI** получают хлоргидрат бензилового эфира L-аланина с выходом 81%, $[\alpha]^{20}D - 4{,}58°$ (*c* 2,402; 0,1 н. HCl). 11,8 *г* этилового эфира D,L-лейцина (т. кип. 84—86°/12 *мм*) смешивают с р-ром 13,9 *г* **III** в 145 *мл* абс. спирта. Вскоре начинает кристаллизоваться кислый дибензоил-D-тартрат этилового эфира L-лейцина (**VII**). Через 24 часа получают 3,9 *г* **VII** с т. пл. 188°, $[\alpha]^{20}D - 72{,}9°$ (*c* 0,192; сп.). Эфиром высаживают еще 9 *г* **VII**. После упаривания выделяют 5,2 *г* кислого дибензоил-D-тартрата этилового эфира D-лейцина (**VIII**) с т. пл. 151°, $[\alpha]^{20}D - 53{,}2°$ (*c* 0,460; сп.). Обработкой HCl в спирте из **VII** и **VIII** получают соответственно хлоргидрат этилового эфира L-лейцина, выход 89%, т. пл. 133°, $[\alpha]^{21}D + 18{,}2°$ (*c* 1,538; сп.). Оптич. чистота ~100%, и хлоргидрат этилового эфира D-лейцина, выход 89%, $[\alpha]^{19}D - 15{,}33°$ (*c* 1,924; сп.). Оптич. чистота 83,5%. Е. Чаман

**32622. Некоторые реакции *эритро*- и *трео*-β-*n*-нитрофенилсерина.** Уагнер (Some reactions of *erythro*- and *threo*-β-*p*-nitrophenylserine. Wagner Arthur F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3240—3245 (англ.)

Этиловый эфир *эритро*-α-бензамидо-β-окси-β-*n*-нитрофенилпропионовой к-ты (*эритро*-I) при действии тозилхлорида превращается в результате $S_Ni$ р-ции в 4-карбэтокси-5-*n*-нитрофенил-2-фенил-2-оксазолин (II). II с $NH_2OH$ образует 4-карбогидроксамидо-5-*n*-нитрофенил-2-фенил-2-оксазолин (III), который при действии HCl превращается в этиловый эфир *эритро*-α-бензамидо-β-хлор-β-*n*-нитрофенилпропионогидроксамовой к-ты (IV). IV в свою очередь при действии щелочи образует **I**. **I** при р-ции с $SOCl_2$ обменивает OH на Cl с сохранением конфигурации, причем образуется этиловый эфир *эритро*-α-бензамидо-β-хлор-β-*n*-нитрофенилпропионовой к-ты (**V**). При действии $SOCl_2$ на *трео*-I происходит N → O миграция ацила, сопровождающаяся обращением конфигурации у β-углеродного атома. В результате образуется хлоргидрат этилового эфира *эритро*-α-амино-β-бензоилокси-β-*n*-нитрофенилпропионовой к-ты (**VI**). Авторы считают, что превращение *трео*-I в VI протекает через 1,2-*цис*-циклизацию в оксазолидин (VII) с последующим обращением конфигурации у β-углеродного атома при раскрытии цикла **VII**. Обсуждается влияние конфигурации на легкость циклизации производных *эритро*- и *трео*-изомеров β-*n*-нитрофенилсерина в соответствующие оксазолоны.

II $R = COOC_2H_5$; III $R = CONHOH$

К суспензии 0,017 моля хлоргидрата этилового эфира *эритро*-β-*n*-нитрофенилсерина (*эритро*-VIII) в 50 *мл* воды и 50 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,043 моля ацетата Na и 0,018 моля бензоилхлорида, встряхивают 2 часа и подкисляют конц. HCl, выход **I** 60%, т. пл. 158,5—160,5° (из сп.). К р-ру 0,028 моля **I** в 40 *мл* безводн. $C_5H_5N$ прибавляют при охлаждении 0,028 моля тозилхлорида. Через ~12 час. (~20°) р-р выливают в 100 *мл* 10%-ного $NaHCO_3$ и экстрагируют хлороформом. Р-рители отгоняют в вакууме, остаток растирают с 100 *мл* абс. эфира и упариванием эфирного р-ра выделяют II, выход 45%, т. пл. 88—91° (из сп.). К р-ру 1 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 25 *мл* спирта прибавляют 13,8 *г* 1,16 н. р-ра $CH_3ONa$ в $CH_3OH$ и фильтрат прибавляют к р-ру 0,012 моля II в 50 *мл* спирта. Затем при 0° прибавляют 10 *мл* 1,16 н. р-ра $CH_3ONa$ в $CH_3OH$. Через 1 час (~20°) р-р упаривают в вакууме до 20 *мл*, прибавляют 50 *мл* воды и 14,2 *мл* 0,99 н. HCl. Выпадает **III**, выход 60%, т. пл. 201—203° (разл.; из диоксана-эф.). К суспензии 2 ммолей III в 6 *мл* безводн. диоксана прибавляют 2 *мл* 1,09 н. р-ра HCl в безводн. диоксане и нагревают 5 мин. при ~100°, выпадает **IV**, выход 28%, т. пл. 182—183° (разл.; из изопропанола). Суспензию 0,5 *г* **IV** в 5 *мл* спирта титруют при кипении 0,99 н. NaOH до постоянной окраски фенолфталеина, охлаждают, прибавляют 10 *мл* воды и 1 *мл* 0,99 н. HCl и перемешивают; выпадает **III**, выход 120 *мг*, т. пл. 194° (разл.; из сп.). 1 *г* **I** растворяют при охлаждении в 3 *мл* $SOCl_2$ и через 3 часа (~20°) р-р упаривают в вакууме, прибавляют эфир и вновь упаривают. Остаток растирают с эфиром и получают **V**, выход 650 *мг* (неочищ.), т. пл. 122—124° (из сп.-эф.-петр. эф.). **V** получен также из **II**. К 0,5 *г* **II** в 10 *мл* безводн. диоксана прибавляют 1,9 *мл* 0,776 н. HCl в диоксане, упаривают в вакууме, прибавляют эфир и вновь упаривают. Остаток кристаллизуют из спирта-эфира-петр. эфира, растворяют в $CHCl_3$, промывают водой и упаривают в вакууме. Выход **V** 140 *мг*, т. пл. 121—124° (из сп.-эф.-петр. эф.). Суспензию 49 *г* этилового эфира *трео*-α-ацетамидо-β-ацетокси-β-*n*-нитрофенилпропионовой к-ты в 500 *мл* 2,5 н. HCl нагревают 2,5 часа при 100° и упаривают в вакууме. Остаток высушивают в вакууме, растворяют в 250 *мл* спирта и р-р насыщают сухим HCl. Через ~12 час. (~20°) р-р упаривают в вакууме, выход *трео*-**VIII** 40 *г*. К р-ру 40 *г* *трео*-**VIII** в 30 *мл* воды прибавляют 28 *г* ацетата Na, 19,2 *г* бензоилхлорида и 300 *мл* $CHCl_3$, смесь встряхивают 2 часа и экстрагируют $CHCl_3$. Из экстрактов упариванием в вакууме получают *трео*-**I**, выход 11 *г*, т. пл. 136—138° (из сп.). 4 *г* *трео*-**I** и 4 *г* безводн. $CaCO_3$ прибавляют к 25 *мл* $SOCl_2$; через 3 дня фильтруют и упаривают в вакууме. После обработки остатка эфиром получают **VI**, выход 1,9 *г* (неочищ.), т. пл. 197° (разл.; из сп.). Для доказательства конфигурации **VI**

смесь 900 *мг* **VI** и 15 *мл* 2,5 н. HCl нагревают до 100°, добавляют спирт до гомогенного р-ра и нагревают еще 2 часа. Р-р упаривают в вакууме, остаток промывают горячим $C_6H_6$, растворяют в спирте и пропускают ток сухого HCl. Через ~ 12 час. (~20°) упариванием в вакууме получают хлоргидрат этилового эфира *эритро*-α-амино-β-окси-β-*п*-нитрофенилпропионовой к-ты (IX), выход 170 *мг*, т. пл. 188° (разл.; из сп.). 40 *мг* **IX**, 28 *мг* ацетата Na, 19 *мг* бензоилхлорида, 4 *мл* воды и 4 *мл* $CHCl_3$ встряхивают 2 часа, прибавляют 20 *мл* $CHCl_3$, подкисляют 2,5 н. HCl и хлороформный слой упаривают в вакууме; выход *эритро*-**I** 18 *мг*, т. пл. 158—160° (из сп.). Приведены частоты ИК-спектров *эритро*- и *трео*-**I—VI**. С. Аваева

32623. **Об аминокислотах, N-ацилированных порфиринкарбоновыми кислотами и о некоторых функциональных производных порфиринов и форбинов из ряда красящих веществ крови и листьев. Лауч, Герман, Паседаг, Пратер** (Über durch Porphyrincarbonsäuren N-acylierte Aminosäuren und über einige funktionelle Derivate von Porphyrinen und Phorbinen der Blut- und Blattfarbstoffreihe. Lautsch Willy, Gehrmann Winfried, Pasedag Rudolf, Prater Klaus), Chem. Ber., 1957, 90, № 4, 470—481 (нем.)

Описано получение аминокислот, N-ацилированных порфиринкарбоновыми к-тами ряда красящих в-в крови и листьев, азидным, хлорангидридным методами и методом смешанных ангидридов. Для получения замещ. полипептидов, могущих служить моделями дыхательных ферментов, синтезированы функциональные производные порфиринов и форбинов. Р-р 400 *мг* мезопорфириндиазида и 5 *г* метилового эфира глицина (I) в 10 *мл* $C_5H_5N$ нагревают 1 час до 70°, отгоняют р-ритель и избыток **I** в вакууме, остаток растворяют в лед. $CH_3COOH$, р-р выливают в 2 *л* эфира, $CH_3COOH$ отмывают водой, выделяется мезопорфирин-*бис*-(глицинметиловый эфир) (II); часть **II**, растворенную в эфире, экстрагируют 0,15%-ной HCl, обрабатывают экстракт $CH_3COONa$, осадок промывают водой, сушат над $P_2O_5$; **II** т. пл. 261° (из $C_5H_5N$ и $CH_3OH$). Аналогично применяя для экстракции 0,25%-ную HCl, получают мезопорфирин-*бис*-(**D,L**-аланинметиловый эфир), т. пл. 278°. К р-ру 200 *мг* мезопорфирина (III) в 10 *мл* $C_5H_5N$ прибавляют 3 *г* свежеприготовленного этилового эфира N-карбонилглицина (IV), кипятят смесь 2 часа, р-ритель и избыток **IV** отгоняют в вакууме, остаток растворяют в лед. $CH_3COOH$, выливают р-р в 1 *л* эфира, отмывают $CH_3COOH$, экстрагируют мезопорфирин-*бис*-(глицинэтиловый эфир) (V) 0,1%-ной HCl, обрабатывают $CH_3COONa$, выход **V** 15%, т. пл. 265° (из $C_5H_5N + CH_3OH$). Аналогично, применяя для экстракции 0,2%-ную и 5%-ную HCl, получают мезопорфирин-*бис*-(**D,L**-аланинметиловый эфир), выход 5%, и мезопорфирин-*бис*-(D,L-фенилаланинметиловый эфир) (VI), выход 7% соответственно. 200 *мг* **III** обрабатывают $POCl_3$, к полученному хлорангидриду в ацетоне при 40° прибавляют 5 *г* метилового эфира DL-валина, подкисляют р-р лед. $CH_3COOH$, выливают в 1,5 *л* эфира, отмывают $CH_3COOH$ водой, эфир отгоняют, растворяют остаток в смеси $C_5H_5N$-$CHCl_3$ (1 : 6), р-р пропускают через колонку с основной $Al_2O_3$, элюат упаривают, прибавляют $CH_3OH$, получают мезопорфирин-*бис*-(D,L-валинметиловый эфир), т. пл. 284°. Аналогично получены мезопорфирин-*бис*-(D,L-лейцинметиловый эфир), т. пл. 279°; мезопорфирин-*бис*-(D,L-изолейцинметиловый эфир), т. пл. 274°; тетраметиловый эфир мезопорфирин-*бис*-(L-глутаминовой к-ты) (VII), т. пл. 218°, а также **VI**. 100 *мг* эфира мезопорфирин-*бис*-аминокислоты растворяют при нагревании в 75 *мл* диоксана, кипятят с 20 *мл* насыщ. р-ра KOH в $CH_3OH$, растворяют осадок K-соли в $CH_3COOH$, экстрагируют эфиром, эфирный р-р экстрагируют разб. HCl, после обработки кислого р-ра $CH_3COONa$ получают свободную мезопорфирин-*бис*-(D,L-аминокислоту) (VIII). 195 *мг* **VII** кипятят 15 мин. с 15 *мл* 16%-ного р-ра HBr в лед. $CH_3COOH$, разбавляют 600 *мл* воды, высаживают свободную порфиринаминокислоту $CH_3COONa$, сушат, растворяют в лед. $CH_3COOH$, прибавляют свежеприготовленный р-р $(CH_3COO)_2Fe$ в лед. $CH_3COOH$, получают комплексную соль $Fe^{3+}$, экстрагируют р-р эфиром, отмывают $CH_3COOH$ водой, эфирный р-р упаривают, растворяют остаток в лед. $CH_3COOH$, упаривают, после прибавления эфира получают гемин; выход 150 *мг*. Обрабатывая р-р K-соли **VIII** в $CH_3COOH$ р-ром $(CH_3COO)_2Fe$ в лед. $CH_3COOH$, получают после обычной обработки комплексные Fe-соли **VIII**. Комплексносвязанное Fe определяют спектрофотометрически, каталитич. активность препаратов изучают манометрич. методом Варбурга, применяя в качестве субстрата р-р 20 *мг* D,L-адреналина в смеси 7,5 *мл* фосфатного буфера (pH 7,3) с 0,2 *мл* $C_5H_5N$. К р-ру 100 *мл* пирропорфирин-6-акриловой к-ты (IX) и 0,074 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 40 *мл* абс. ацетона прибавляют при 10° 0,051 *мл* этилового эфира хлормуравьиной к-ты, оставляют на 20 мин. при 10°, насыщают при охлаждении сухим $NH_3$, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в лед. $CH_3COOH$, экстрагируют эфиром, $CH_3COOH$ отмывают водой, получают диамид **IX**. Выход 39%, призмы с т. пл. > 360° (из $C_5H_5N$-$CH_3OH$). УФ-спектр идентичен спектру диметилового эфира **IX**. Аналогично из 100 *мг* протопорфирина (X) получают 45% протопорфириндиамида (XI), ромбич. пластинки, т. пл. > 360°. УФ-спектр **XI** идентичен спектру **X**. Из 100 *мг* мезопорфирина (XII) получают 80 *мг* (80%) мезопорфириндиамида (XIII), иглы, т. пл. > 360°; УФ-спектр **XIII** идентичен спектру **XII**. Нагревают 100 *мг* метилового эфира филлопорфирина с 50 *мл* насыщ. на холоду р-ра $NH_3$ в спирте 10 час. до 120° (в автоклаве). После обработки HCl и эфиром получают 5% γ-филлопорфиринамида (XIV). 500 *мг* филлопорфирина обрабатывают, как при получении **XIII**, выход **XIV** 400 *мг*, кристаллы с металлич. блеском (из ацетона-хлф.). В тех же условиях получают моноамид монометилового эфира **X**, выход 4%, призмы; УФ-спектр идентичен таковому **X**. Моноамид монометилового эфира **XII** кристаллизуется в виде игл, выход 3%. К р-ру 600 *мг* феофорбида-a (XV) и 2,37 *мл* $(н\text{-}C_4H_9)_3N$ (XVI) в 30 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,3 *мл* этилхлорформиата, извлекают 2 *л* эфира, избыток **XVI** экстрагируют 10%-ной HCl, непрореагировавший **XV** извлекают 5%-ной $Na_2CO_3$, после упаривания получают 100 *мг* смешанного ангидрида (XVII) **XV** и этилкарбоната (темно-зеленый порошок). В р-р 100 *мг* **XVII** в $CHCl_3$ пропускают $NH_3$ 1 час, выливают в 1 *л* эфира, экстрагируют сначала 5%-ной HCl, затем 11%-ной HCl, вновь берут в эфир извлеченное 11%-ной HCl в-во, после отгонки эфира получают амид **XV**, выход 60 *мг*, иглы с т. пл. 253—255° (из ацетона). Р-р 800 *мг* **XV** в 10 *мл* абс. $C_5H_5N$ нагревают 9 час. на водяной бане (70—90°) с 5 *мл* метилового эфира N-карбонил-**L**-лейцина (т. кип. 108—115°/29 *мм*), оставляют на 12 час., выливают в 3 *л* эфира, промывают 5%-ной HCl до обесцвечивания водн. слоя, промывают водой, сушат $Na_2SO_4$, фильтруют, упаривают до 30—35 *мл*, прибавляют 50 *мл* петр. эфира, осадок растворяют в $CHCl_3$, после 2-кратной хроматографии на основной $Al_2O_3$, упаривания и прибавления $CH_3OH$ получают 50 *мг* метилового эфира феофорбид-a-**L**-лейцина, голубые кристаллы, т. пл. 173°. Из 2 *г* мезохлорина-$e_6$ получают 600 *мг* естественного аналитич. метилового эфира мезофиллохлорина (XVIII), призмы с т. пл. 168° (из ацетона-$CH_3OH$), $[\alpha]_{728}^{20}$ —460° (*c* 0,203;

ацетон). Из 400 *мг* филлогемина получают 80—100 *мг* синтетич. метилового эфира мезофиллохлорина (**XIX**), иглы с т. пл. 173° (из ацетона-$CH_3OH$). **XIX** получают также из **XVIII**, т. пл. 169—170°, депрессии нет. Приведены ИК-спектры и дебаеграммы **XVIII** и **XIX**.

Ю. Швачкин

32624. **Окситрессин — синтетический амид октапептида, обладающий свойствами гормона. Кацоянние** (Oxypressin, a synthetic octapeptide amide with hormonal properties. Katsoyannis Panayotis G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 109—111 (англ.)

Синтезирован циклич. пептид—дисульфид L-цистеинил-L-тирозил-L-фенилаланил-L-глутамил-L-аспарагинил-L-цистеинил-L-пролил-L-лейцилглицинамида: цист-тир-фенал-глут ($NH_2$)-асп ($NH_2$)-цист-прол-лейц-глиц ($NH_2$) (**I**), содержащий циклич. пентапептидный остаток того же строения, что и циклич. часть в вазопрессине и боковую цепь ту же, что и в окситоцине. Поэтому **I** назван окситрессином. I обладает окситотич. депрессорной (на птицах) и прессорной активностью, хотя и меньшей, чем окситоцин и вазопрессин, но в ином соотношении (1 : 2,25 : 0,15). Суспензию 0,2 ммолей S-бензил-N-карбобензокси-L-цистеинил-L-тирозил-L-фенилаланил-L-глутаминил-L-аспарагина и 0,2 ммоля S-бензил-L-цистеинил-L-пролил-L-лейцилглицинамида в 0,7 *мл* диэтилфосфита и 0,15 *мл* тетраэтилпирофосфита нагревают 1 час при 90°, охлаждают и прибавляют воду. Осадок обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, промывают водой, суспендируют в 20%-ном спирте и перемешивают 20 мин., добавляя триэтиламин до pH 9. Получают 160 *мг* неочищ. S-бензил-N-карбобензокси-L-цистеинил-L-тирозил-L-фенилаланил-L-глутамин-L-аспарагинил-S-бензил-L-цистеинил-L-пролил-L-лейцилглицинамид (**II**), т. пл. 196—201°. После повторной обработки в спирт. р-ре триметиламином и переосаждения эфиром из р-ра в $HCON(CH_3)_2$, т. пл. 210—212°. $[\alpha]^{21}D$ — 48,1° (*c* 0,8; $HCON(CH_3)_2$). 200 *мг* **II** в 50 *мл* жидкого $NH_3$ восстанавливают при кипении, разлагая избыток 35 *мг* $NH_4Cl$. После выпаривания $NH_3$ остаток растворяют в 500 *мл* 0,1%-ной $CH_3COOH$, прибавляют $NH_4OH$ до pH 6,7 и пропускают 1 час воздух, не содержащий $CO_2$; эту операцию повторяют несколько раз. Р-р упаривают в центробежном испарителе, лиофилизируют и очищают противоточным распределением в системе *втор*-бутанол—0,1%-ная $CH_3COOH$. Степень чистоты контролируют по цветной пробе Фолина [Lowry O. H. и др. J. Biol. Chem., 1951, **193**, 265) и по биологич. активности. После 900 переносов получают **I**, полностью очищ. от неактивных примесей (коэф. распределения 0,48); его выделяют упариванием в центробежном испарителе при т-ре < 30° и лиофилизируют; выход 135 *мг*, $[\alpha]^{22}D$—33° (*c* 0,57; 0,1 н. $CH_3COOH$). **I** и окситоцин обладают одинаковой подвижностью при электрофорезе. С. Аваева

32625. **D,L-серилглицил-D,L-аланилглицил-D,L-аланилглицин. Цан, Шнабель** (DL-Seryl-glycyl-DL-alanyl-glycyl-DL-alanyl-glycin. Zahn Helmut, Schnabel Eugen), Liebigs Ann. Chem., 1957, **604**, № 1—3, 62—75 (нем.)

Из рацемич. аминокислот азидным методом синтезировали и выделили 4 рацемата (A, B, C, D) DL-серилглицил-DL-аланилглицил-DL-аланилглицина (**I**). Рентгенограммы и ИК-спектры **I** сходны с данными для кристаллич. пептида, выделенного из фиброина шелка. Приведено описание приготовления фиброина шелка, гидролиза химотрипсином, и исследования полученного гексапептида с помощью N → O миграции под действием $H_3PO_4$. Азид, полученный из 12,7 *г* гидразида карбобензокси (кбз) DL-серина, смешивают с 5 *г* этилового эфира глицина в 30 *мл* абс. эфира и оставляют на 24 часа в холодильнике и на 24 часа при ~ 20°. Выход этилового эфира кбз-DL-серилглицина (**II**) 66%, т. пл. 84—85°. Из 10,5 *г* **II** и 4 *мл* гидразингидрата в 40 *мл* спирта через 24 часа (20°) получают гидразид кбз-D,L-серилглицина (**III**), выход 90%, т. пл. 188—190°. Из 15 *г* **III** в смеси с 10 *мл* конц. HCl, 20 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 250 *мл* воды при — 3° и 5 *г* $NaNO_2$ получают азид, из которого (после промывания и сушки) действием 7 *мл* этил. эфира D,L-аланина (**IV**) получают этиловый эфир кбз-D,L-серилглицил-D,L-аланина (**V**), выход 50%, т. пл. 135—137° (из $CH_3OH$). **V** обычным методом превращают в гидразид (**VI**), выход 62%, т. пл. 187—189° (из водн. $CH_3OH$). Для синтеза бензилового эфира глицил-DL-аланилглицина (**VII**) р-р 6,6 *г* **IV** в 40 *мл* пиридина при 0° постепенно смешивают с 2,3 *мл* $PCl_3$ и 10 *мл* пиридина. Через 30 мин. (~ 20°) прибавляют 13,1 *г* кбз-глицина и нагревают 3 часа при ~ 100°. Отгоняют пиридин, дважды экстрагируют горячим этилацетатом (50 и 30 *мл*), промывают экстракт 0,5 н. HCl, 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, водой. После упаривания остаток растворяют в этилацетате и осаждают петр. эфиром. Полученный этиловый эфир кбз-глицил-DL-аланина [выход 75%, т. пл. 53—55° (из водн. $CH_3OH$)] в спирте превращают в гидразид [выход 85%, т. пл. 174—176° (водн. $CH_3OH$)], который затем описанным для **V** методом превращают в азид и сочетают с бензиловым эфиром глицина, выход кбз-производное **VII** (**VIII**) 73%, т. пл. 165—166° (из метанола). 10 *г* **VIII** встряхивают 20 мин. с 20 *мл* 33% р-ра HBr в лед. $CH_3COOH$ и высаживают 300 *мл* абс. эфира бромгидрат (БГ) **VII**, т. пл. 194—195° (абс. сп. + эф.). Бензиловые эфиры рацематов B и D получают при стоянии этилацетатного р-ра смеси азида (полученного из 4,4 *г* **VI**) и **VII** (выделенного из 10 *г* БГ триэтиламином) (4 дня — в холодильнике и 1,5 дня при 20°). Бензиловый эфир рацемата B (**IX**) выкристаллизовывается с выходом 27%, т. пл. 234—238° (из водн. метанола, 2 : 1). Из маточного р-ра получают бензиловый эфир рацемата D с т. пл. 178—180° (из метанола). Бензиловые эфиры рацематов A (**X**) и C (**XI**) синтезированы из азида кбз-DL-серилглицина (полученный из 4 *г* гидразида) и бензилового эфира DL-аланилглицил-DL-аланилглицина (**XII**) в $CHCl_3$. Из реакционной смеси кристаллизуется **X**, выход 4,5%, т. пл. 306—307° (разл.; из диметилформамида). **XI** получают из маточного р-ра, выход 13,5%, т. пл. 201—204° (из водн. метанола, 4 : 1). Из **IX** гидрированием получают **I** B, т. пл. 320° (разл., темнеет при 250°), $R_f$ 0,04 в *втор*-бутанол-HCOOH-$H_2O$ (75 : 15 : 10) и 0,90 в фенол-вода (8 : 2). Из этилового эфира кбз-аланилглицина кипячением в спирте с 80% гидразингидратом получают гидразид [выход 77%, т. пл. 155—156° (из воды)], который через азид конденсируют с **IV** и получают этиловый эфир кбз-DL-аланилглицил-D,L-аланина (выход 61%, т. пл. 149—151° (из метанола), взаимодействием с гидразином эфир трипептида превращают в гидразид [выход 81%, т. пл. 176—178° из сп.)] и затем сочетают (через азид) с бензиловым эфиром глицина, образуется кбз производное **XII** (**XIII**) (выход 55%, т. пл. 155—162°). При многократной кристаллизации **XIII** разделяют на два рацемата: **XIIIA**, т. пл. 170—172°, и **XIIIB**, т. пл. 156—157°. Из гидразида кбз-L-аланилглицина и бензилового эфира L-аланилглицина получают бензиловый эфир кбз-L-аланилглицил-L-аланилглицина (**XIV**), выход 87%, т. пл. 202—204° (из метанола), $[\alpha]^{25}D$ —20,5° (*c* 1; метанол). Аналогично получают бензиловый эфир кбз-D-аланилглицин-D-аланилглицина (**XV**), выход 40%, т. пл. 204—205°, $[\alpha]^{25}D$ + 20,3° (*c* 1; метанол). При кристаллизации равной смеси **XIV** и **XV** получают рацемат **XIIIA**.

Е. Чаман

**32626. Строение офтальмовой кислоты.** Уэйли (The structure of ophthalmic acid. Waley S. G.), Proc. Chem. Soc., 1957, Jan., 25 (англ.)

Выделенная из хрусталика глаза теленка офтальмовая к-та (I) оказалась трипептидом — γ-глутаминил-α-аминобутирилглицином. При полном гидролизе найдены глутаминовая к-та (II), α-аминомасляная и глицин. Свободная $NH_2$-группа принадлежит II, свободная COOH-группа глицину. Скорость переноса при электрофорезе на бумаге для модельных γ-пептидов II оказалась почти вдвое больше, чем для соответствующих α-пептидов. Скорость переноса I того же порядка, что и для γ-пептидов II, откуда следует, что в I содержится γ-пептидная связь. Произведен синтез I. N-карбобензокси (кбз)-L-α-аминомасляная к-та обработана хлороугольным эфиром и полученный смешанный ангидрид конденсирован с этиловым эфиром глицина. После омыления и гидрирования получен L-α-амино-*н*-бутирилглицин (III). Конденсация N-кбз-γ-L-глутамилазида с III с последующим гидрированием приводит к I. Сравнение природного и синтетич. I путем хроматографии на бумаге, электрофореза на бумаге и по рентгенограмме порошков оставляет мало сомнений в том, что оба в-ва идентичны. Отмечается, что I гомоморфна глутатиону. См. также РЖХимБх, 1958, 2828. Е. Каверзнева

**32627. Поли-(DL-лейцилглицилглицин) и некоторые поли-α-аминокислоты.** Лившиц, Цилька, Боренштейн, Франкель (Poly-(DL-leucylglycylglycine) and some poly-α-amino acids. Liwschitz Y., Zilkha A., Borensztain H., Frankel Max), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1531—1532 (англ.)

Хлоргидраты хлорангидридов аминокислот (I) или пептидов полимеризуются при нагревании в высоком вакууме при 115—200°. Длина цепи (*n* — число аминокислотных остатков) образующихся полипептидов зависит от чистоты мономера и достигает в случае DL-α-амино-*н*-масляной к-ты 45*n*, L-пролина 6*n* и DL-лейцилглицилглицина 5*n*. I получены по методу Фишера (Ber., 1905, 38, 2914). Метод Левина (РЖХим, 1955, 14106) не привел к положительным результатам. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 31776.

Ю. Швачкин

**32628. Конденсация метиловых эфиров пептидов с различной длиной цепи.** Брунн-Лёйбе, Шрамм (Kondensation von Peptidmethylestern verschiedener Kettenlänge. Brunn-Leube Inge, Schramm Gerhard), Chem. Ber., 1956, 89, № 9, 2045—2055 (нем.)

Изучена конденсация метиловых эфиров (МЭ) пептидов глицина и аланина, содержащих от 3 до 8 аминокислотных остатков, МЭ глицилглициланина (I), МЭ глицилглицилаланилглицина (II), МЭ глицилглицилаланилглицилглицина (III), МЭ глицилглицилаланилглицилглицилаланина (IV), МЭ глицилглицилаланилглицилглицилаланилглицина (V), МЭ глицилглицилаланилглицилглицилаланилглицилглицина (VI). Продукты р-ции переводились в 2,4-динитрофенильные производные (ДНФП), которые разделялись хроматографией на бумаге и идентифицировались по ИК-спектрам. Скорость конденсации падает в ряду I > II III > IV ≃ V ≃ VI. Пептид с наибольшей длиной цепи (25 аминокислотных остатков) получен при конденсации III. Ниже перечисляются исходный МЭ и выход (%) полученных МЭ пептидов, в скобках указано число аминокислотных остатков *n* в пептидной цепи (при 110° и 0,01 *мм* за 90 мин.): I, 28 (6), 13 (9), 5 (12), 2,7 (15), 0,4 (18); II, 21 (8), 5,3 (12), 1,1 (16); III, 21 (10), 5 (15), 1,2 (20), 0,3 (25); IV, 8 (9), 5,8 (12); V, 5,8 (14), 2,0 (21); VI, 3 (12), 6,8 (16); и за 24 часа: II, 26 (8), 11 (12), 2,6 (16), 1,1 (20). Увеличение продолжительности нагревания повышает выход продуктов конденсации. В случае III после 24 час. обнаружено образование дикетопиперазина и исчезновение пептида с *n* = 25. Образование из IV пептида с *n* = 9 и из VI пептида с *n* = 12 (полуторная степень полимеризации) объясняется, по-видимому, расщеплением молекул исходного МЭ пептида пополам и конденсацией образовавшихся остатков с исходным МЭ пептида. Лабильность средней пептидной связи в IV и VI не связана с характером чередования аминокислот (в IV связь аланил — глицил, в VI глицил — глицил); показано, что МЭ аланилглицилглицилаланилглицилглицина (разрывающаяся связь глицил — аланил) также образует пептид с *n* = 9. Исходные пептиды получены следующими методами. Метод А. К р-ру 21,6 *г* карбобензокси (кбз)-глицилглицина (VII) в 100 *мл* безводн. ацетона и 23,2 *мл* трибутиламина прибавляют при т-ре —15° и перемешивании 19 *г* бензилхлорформиата. Через 50 мин. вносят 14,4 *г* аланина в 160 *мл* 1 н. NaOH, перемешивают 2 часа при охлаждении и 2 часа при ∼20° и прибавляют 60 *мл* 1 н. NaOH (pH 7—8). Ацетон отгоняют в вакууме; р-р экстрагируют эфиром, упаривают в вакууме и подкисляют до pH 3; выход кбз-глицилглицилаланина (VIII) 57%, т. пл. 184° (из сп.). При проведении первой стадии р-ции в диметилформамиде (65 мин.) образуется симметричный ангидрид кбз-глицилглицина, т. пл. 158°. Образования его можно избежать, если вести р-цию 5 мин. Гидрированием VIII на Pd-черни в $CH_3OH$-лед. $CH_3COOH$ получен глицилглицилаланин (IX), выход 93%, т. пл. 216—217°. IX получают также действием на VIII фосфоний йодида в 80%-ной $CH_3COOH$. Метод Б. 0,04 моля хлорангидрата МЭ аланина растворяют при нагревании в 70 *мл* абс. пиридина и прибавляют при 0° и перемешивании 0,02 моля $PCl_3$ в 20 *мл* пиридина. Смесь перемешивают 0,5 часа, прибавляют р-р 0,04 моля VII в 30 *мл* пиридина и нагревают 3 часа при ∼100°. Пиридин отгоняют в вакууме и остаток обрабатывают этилацетатом с небольшим кол-вом воды и экстрагируют этилацетатом (10 × 100 *мл*). Этилацетатный р-р промывают разб. HCl и 10%-ным $NaHCO_3$ и сгущают. Прибавлением петр. эфира осаждают МЭ VIII, выход 74,5%, т. пл. 97°. 0,015 моля МЭ VIII в 45 *мл* 1 н. HBr в лед. $CH_3COOH$ встряхивают 25 мин. при 50°, прибавляют 270 *мл* абс. эфира. Р-р охлаждают 1 час при т-ре —15°, осадок этерифицируют 1 н. HBr в $CH_3OH$ и осаждают эфиром, бромгидрат I, выход 96%, т. пл. 176—178° (из $CH_3OH$-эф.). 0,5 *г* бромгидрата I в 8 *мл* абс. $CH_3OH$ обрабатывают при 0° $CH_3ONa$ (из 37,4 *мг* Na) 0,5 часа и упаривают в вакууме, получают I. По методу Б получены МЭ кбз-глицилглицилаланилглицина, выход 42%, т. пл. 166°, бромгидрат III (перекристаллизован осаждением эфиром из р-ра в $CH_3OH$ при т-ре около —80°), выход 81%, и III. Кбз-глицилглицилаланилглицилглицин (X) получен из VIII, трибутиламина, октилхлормуравьиного эфира и глицилангидрида по методу А, выход 68%, т. пл. 192°. Обработкой X в водн. $CH_3OH$ эфирным р-ром $CH_2N_2$, получают МЭ X (выпадает при т-ре —15°), выход 70%, т. пл. 200°. Из МЭ X, как описано для МЭ IX, получают бромгидрат III, выход 82%. Аналогично из VIII и IX по методу А получают кбз-глицилглицилаланилглицилглицилаланин (XI), выход 25,4%, т. пл. 214°. Из XI и $CH_2N_2$ получают МЭ XI, выход 87%, т. пл. 178°, и затем бромгидрат IV, выход 78%. Аналогично из X и аланилглицина (в диметилформамиде) получают кбз-глицилглицилаланилглицилглицилаланилглицин, выход 36%, т. пл. 203°, его МЭ, выход 71%, т. пл. 238°; бромгидрат V (в-во гигроскопично и плохо растворимо в $CH_3OH$), выход 72%, т. пл. 128° (разл.). Из X и аланилглицилглицина получают кбз-глицил-

глицилаланилглицилглицилаланилглицилглицин, выход 24%, т. пл. 206°, его МЭ, выход 83%, т. пл. 240°, бромгидрат **VI** (гигроскопичен), выход 80%. Р-р 0,3 ммоля бромгидрата МЭ пептида в 2 *мл* $CH_3OH$ встряхивают с 0,9 ммоля 2,4-динитрофторбензола (**XII**) в 2 *мл* $CH_3OH$ и 0,03 ммоля $Ca(OH)_2$ и 2 *мл* воды 2 часа при 0°. Осадок растворяют в $CH_3OH$, фильтрат упаривают в вакууме, прибавляют эфир, выпавший осадок встряхивают с этилацетатом и водой и экстрагируют этилацетатом. Упариванием вытяжек и прибавлением петр. эфира осаждают ДНФП соответствующих МЭ пептидов. Получены ДНФП следующих в-в (перечисляются выход в %, т. пл. °С): **I**, 58, 176; **II**, 80, 218; **III**, 67, 218; **IV**, —, 204; **V**, —, —; **VI**, 66, —. ДНФП **III** — **VI** не растворимы в этилацетате; они очищены перекристаллизацией из $CH_3OH$-эфира. 0,3 ммоля бромгидрата МЭ пептида в 2 *мл* $CH_3OH$ омыляют встряхиванием с 0,45 ммолями $Ca(OH)_2$ в 2 *мл* воды (4 часа, ~20°), прибавляют при 0° 0,9 ммоля **XII** в 2 *мл* $CH_3OH$ и встряхивают еще 2 часа. Затем прибавляют 200 *мл* $CH_3OH$ и 20 *мл* воды, фильтруют и отгоняют в вакууме $CH_3OH$. Водн. р-р экстрагируют эфиром и упаривают в вакууме. Растворением остатка в $CH_3OH$ и осаждением эфира получают ДНФП пептида; его очищают хроматографией на бумаге и вымывают водой. Получены ДНФП следующих пептидов (перечисляется выход %, т. пл. °С): глицилглицина, 64, 200; **IX**, 69, 205; глицилглицилаланилглицина 82, 195; глицилглицилаланилглицилглицина 85, 232; глицилглицилаланилглицилглицилаланина 70, 229; глицилглицилаланилглицилглицилаланилглицина, —, 208; глицилглицилаланилглицилглицилаланилглицилглицина 87, —. 0,3 ммоля МЭ пептида нагревают 1,5 часа при 0,01 *мм* и 110°, растворяют в 2 *мл* $CH_3OH$ и 2 *мл* воды и встряхивают 4 часа с 0,3 ммоля $Ca(OH)_2$. Затем встряхивают 1 час с 0,9 ммоля **XII** в 2 *мл* $CH_3OH$. Осадок растворяют в 150 *мл* $CH_3OH$ и 50 *мл* воды, р-р фильтруют и $CH_3OH$ отгоняют в вакууме. Оставшийся водн. р-р экстрагируют эфиром и высушивают при замораживании. Полученную смесь ДНФП пептидов разделяют хроматографией на бумаге из бутанола — лед. $CH_3COOH$ — воды, 40 : 10 : 50 (для низших пептидов) или бутанола — пиридина — воды, 65 : 35 : 65 (для высших). По ИК-спектрам и их интенсивности определялись длина цепи (РЖХим, 1956, 9985) выделенных хроматографией пептидов и их выход. Приведены значения $R_f$ в указанных системах для **I** — **VI**, их ДНФП и кбз-производных, а также для ДНФП и кбз-производных соответствующих пептидов. С. Аваева

**32629. Полипептиды. Часть II. Синтез некоторых защищенных пептидов цистеина и глицина. Хупер, Райдон, Скофилд, Хитон** (Polypeptides. Part II. The preparation of some protected peptides of cysteine and glycine. Hooper K. C., Rydon H. N., Schofield J. A., Heaton G. S.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3148—3156 (англ.)

Синтезированы L-цистеинил-L-цистеин (**I**) и бензиловые эфиры (БЭ) S-бензил-N-карбобензокси (кбз)-L-цистеинил-S-бензил-D-цистеина (**II**), БЭ S-бензил-N-кбз-L-цистеинил-S-бензил-L-цистеина (БЭ **III**), БЭ S-бензил-N-кбз-L-цистеинилглицил-S-бензил-L-цистеина (БЭ **IV**), БЭ S-бензил-N-кбз-L-цистеинилдиглицил-S-бензил-L-цистеина (**V**), БЭ S-бензил-N-кбз-L-цистеинилтриглицил-S-бензил-L-цистеина (**VI**) БЭ S-бензил-N-кбз-L-цистеинил-тетраглицил-S-бензил-L-цистеина (**VII**), а также ряд других производных этих пептидов. В суспензию 1,5 *г* S-бензил-L-цистеина (**VIII**) в 50 *мл* сухого диоксана пропускают при 70° ток $COCl_2$, который прекращают через 50 мин. после растворения остатка. Избыток $COCl_2$ удаляют током сухого $N_2$, р-р упаривают при 40° в токе $N_2$, выход N-карбоксиангидрида **VIII** 95%, т. пл. 104° (из эф.). Р-р 24 *г* последнего в 120 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ нагревают при 50° с р-ром 5 *г* HCl в 50 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ до прекращения выделения газа, оставляют на ~12 час. и упаривают в вакууме; остаток обрабатывают эфиром; выход хлоргидрата БЭ **VIII** 86%, т. пл. 134° (из сп.-эф.). 10 *г* **VIII** кипятят ~12 час. с 200 *мл* $C_6H_6$, 30 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ и 9,75 *г* моногидрата *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в аппарате Дина и Старка. Прибавлением 200 *мл* петр. эфира осаждают тозилат БЭ **VIII**, выход 93%, т. пл. 159° (из сп.). Из S-бензил-D-цистеина через N-карбоксиангидрид получен хлоргидрат БЭ S-бензил-D-цистеина, т. пл. 126°, $[\alpha]^{22}D + 29{,}0°$ (*c* 1,00; вода). В охлажд. р-р 1,8 *г* гидразида S-бензил-N-кбз-L-цистеина (гидразид **IX**) (т. пл. 135°) в 50 *мл* 50%-ной $CH_3COOH$ и 5 *мл* 2 н. HCl вводят р-р 0,35 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды. Образовавшийся азид экстрагируют эфиром и смешивают с эфирным р-ром БЭ **VIII** (из 1,7 *г* хлоргидрата или 2,3 *г* тозилата, 25 *мл* эфира, 0,7 *г* $(C_2H_5)_3N$ и 10 *мл* воды). Через ~12 час. (0°) выход БЭ **III** 90%, т. пл. 129—130° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{21}D - 45{,}0°$ (*c* 1; ацетон). Аналогично получают **II**, выход 81%, т. пл. 128—129° (из ацетона-эф.) $[\alpha]^{24}D + 2{,}5°$ (*c* 1; ацетон). К р-ру 10,35 *г* **IX** в 40 *мл* $CHCl_3$ и 3,26 *г* $(C_2H_5)_3N$ прибавляют при 0° 3 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и через 10 мин. (0°) охлажд. р-р 10,13 *г* хлоргидрата БЭ **VIII** в 40 *мл* $CHCl_3$ и 3,03 *г* $(C_2H_5)_3N$, через 10 мин. при 0° и 45 мин. при 60° р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в эфире, промывают и упаривают, выход БЭ **III** 57%, т. пл. 127° (из эф.). Р-р 1 *г* БЭ **III** в 10 *мл* $CH_3COOH$ насыщают HBr, выдерживают 1 час при 60° и выливают в 50 *мл* абс. эфира, затем прибавляют 50 *мл* петр. эфира, осадок растворяют в теплом водн. диоксане и обрабатывают пиридином, выход **III** 62%, т. пл. 170—171°, $[\alpha]^{20}D - 18{,}0°$ (*c* 0,81; $CH_3COOH$); бромгидрат при обработке пиридином в водн. спирте дает в 3,6-ди(бензилтиометил)-2,5-дикетопиперазин, выход 61%, т. пл. 174—175°, $[\alpha]^{23}D - 59{,}5°$ (*c* 2,52: $CH_3COOH$). 5,7 *г* БЭ **III** в 250 *мл* жидкого $NH_3$ обрабатывают 1,9 *г* Na, прибавляют 5,5 *г* $NH_4Cl$ и упаривают под $N_2$. Экстракцией горячим абс. спиртом извлекают **I**, выход 49%, т. пл. 150—152° (разл.). Сочетанием азида **IX** с хлоргидратом этилового эфира (ЭЭ) **VIII** (как при синтезе БЭ **III**) получают ЭЭ **III**, выход 82%, т. пл. 103° (из бзл.-петр. эф.); при получении из **IX** выход 39%. 860 *мл* **IX** в 5 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) и 252 *мг* $(C_2H_5)_3N$ обрабатывают 5 мин. при 0° 271 *мг* $ClCOOC_2H_5$, затем прибавляют суспензию 530 *мг* **VIII** в 50 *мл* 50%-ного водн. ТГФ и 252 *мг* $(C_2H_5)_3N$. Через 2 часа (при ~20°) смесь упаривают в вакууме досуха, обрабатывают 2 н. HCl и экстрагируют эталацетатом **III**, выход 51%, т. пл. 145—146° (из водн. сп., затем из бзл. и сп.). К р-ру 3 *г* **IX** в 15 *мл* $CHCl_3$ и 1,25 *мл* $(C_2H_5)_3N$ прибавляют при охлаждении 0,84 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и через 15 мин. 0,93 *мл* тиофенола. Через 1 час при ~20° и 30 мин. при 50° р-р упаривают, остаток обрабатывают водой и петр. эфиром, получают фениловый тиоэфир **IX** (**X**), выход 79%, т. пл. 100° (из сп.). 1,4 *г* **X** в 20 *мл* ТГФ прибавляют к 0,8 *г* **VIII** в 5 *мл* 1 н. NaOH, добавляют $CH_3OH$ до гомог. р-ра, кипятят 10 час. и упаривают в вакууме. Оставшийся водн. р-р экстрагируют эфиром, подкисляют и экстрагируют этилацетатом, выход **III** 100%, т. пл. 147° (из сп.), $[\alpha]^{19}D - 39{,}0°$ (*c* 0,2; сп.). 3 *г* N, N′-ди-кбз-L-цистина в 5 *мл* $C_6H_5CN$ и 1,65 *мл* 1-этилпиперидина обрабатывают 1,4 *мл* $C_6H_5COCl$ (15 мин. при 0° и 20 мин. при ~20°), затем прибавляют при встряхивании р-р 2,52 *г* **VII** в 12 *мл* 1 н. NaOH и еще 12 *мл* 1 н. NaOH и встряхивают ~12 час. Осадок экстрагируют эфиром в аппарате Сокслета, остаток растворяют в спирте, прибавляют разб. HCl и воду; осадок переосаждают водой из $CH_3COOH$, выход N, N′-ди-кбз-L-цистинил-*бис*-(S-бензил-L-цистеина) 47%, т. пл. 120°, $[\alpha]^{20}D - 53{,}0°$ (*c* 0,13; сп.).

1 *г* **IX** в 10 *мл* $CHCl_3$ и 0,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ обрабатывают 0,4 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и р-ром ЭЭ глицина (из 0,4 *г* хлоргидрата и 0,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$) в 20 *мл* $CHCl_3$, через 1 час при ~ 20° и 15 мин. при 60° р-р промывают 2 н. HCl, насыщ. р-ром $NaHCO_3$, водой и упаривают, выход ЭЭ S-бензил-N-кбз-L-цистеинилглицина (**XI**) 72%, т. пл. 94° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 39,6° (*c* 4,32; диоксан). При попытке получить **XI** через гидразид **IX** образовался ЭЭ L-N-(2-бензилтио-1-кбз-аминоэтил)-карбомоилглицина, выход 46%, т. пл. 157° (из сп.). Кипячением **XI** с $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте (5 час.) получают гидразид, выход 80%, т. пл. 142° (из сп.), $[\alpha]^{24}D$ — 18,1° (*c* 0,17; сп.). 5 *г* этого гидразида в 60 *мл* 50%-ной $CH_3COOH$ и 5 *мл* конц. HCl обрабатывают при 0° 10 *мл* 10%-ного р-ра $NaNO_2$; образовавшийся азид экстрагируют эфиром, промывают р-ром $NaHCO_3$, высушивают и смешивают с эфирным р-ром БЭ **VIII** (из 4,2 *г* хлоргидрата и 2 *мл* $(C_2H_5)_3N$ при 0°); через ~ 12 час. отфильтровывают БЭ **IV**, выход 99%, т. пл. 161°, $[\alpha]^{20}D$ — 34,7° (*c* 2,58; диоксан). Аналогично из ЭЭ **VIII** получен ЭЭ **IV**, выход 81%, т. пл. 125—126°. 5 *г* **X** в 50 *мл* ТГФ кипятят 6 час. с 0,85 *г* глицина в 11,5 *мл* 1 н. NaOH и небольшим кол-вом $CH_3OH$. ТГФ отгоняют в вакууме, водн. р-р экстрагируют эфиром и подкисляют. Экстракцией этилацетатом выделяют S-бензил-N-кбз-L-цистеинилглицин (**XII**), выход 69%, т. пл. 153—154° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 11,4° (*c* 2,6; сп.). 600 *мг* **XII** превращают в фениловый тиоэфир, выход 68%, т. пл. 102° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 14,5° (*c* 0,21; сп.), который сочетают с 250 *мг* **VIII**; выход **IV** 21%, т. пл. 148—150° (из сп.-петр. эф.). Из **VIII** и фенилового тиоэфира кбз-глицина (как при получении **III**) синтезирован N-кбз-глицил-S-бензил-L-цистеин (**XIII**), выход 75%, т. пл. 117°, $[\alpha]^{19}D$ — 65,0° (*c* 0,08; сп.). Из N-кбз-глицина и ЭЭ **VII** через смешанный ангидрид с $ClCOOC_2H_5$ получен ЭЭ **XIII**, выход 54%, т. пл. 80° (из эф.), $[\alpha]^{19}D$ — 34,5° (*c* 0,43; сп.). Аналогично получены БЭ **XIII**, выход 53%, т. пл. 97°, $[\alpha]^{20}D$ — 22,0° (*c* 0,18, сп.), и ЭЭ N-фталилглицил-S-бензил-L-цистеина (из фталилглицина и **VIII**), выход 67%, т. пл. 165° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 29,0° (*c* 0,1; сп.). Из 1 *г* **X** и 0,4 *г* хлоргидрата глицилглицина (как при получении **III**) синтезирован S-бензил-N-кбз-L-цистеинилглицилглицин (**XIV**), выход 31%, т. пл. 129—130° (из сп.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$—9,4° (*c* 0,21; сп.); его фениловый тиоэфир, выход 72%, т. пл. 105—106° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 5,8° (*c* 0,51; сп.). 3,6 *г* **IX** в 35 *мл* $CHCl_3$ и 1,8 *мл* $(C_2H_5)_3N$ обрабатывают при охлаждении 1,2 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и затем 1,2 *г* хлоргидрата ЭЭ глицилглицина (**XV**) (15 мин. при 20° и 1 час при 60°), выход ЭЭ **XIV** 86%, т. пл. 114° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 12,9° (*c* 3,21; сп.). Аналогично получен метиловый эфир **XIV**, выход 21%, т. пл. 110° (из бзл.-эф.). ЭЭ **XIV** получен также конденсацией азида **IX** с **XV** (выход 81%) и р-цией **XV** и $PCl_3$ в пиридине с **IX** (3 часа кипячения), выход 64%. Р-цией ЭЭ **XIV** с $N_2H_4 \cdot H_2O$ (20°, 12 час.) получен гидразид **XIV**, выход 82%, т. пл. 164° (из водн. сп.). Из 2,5 *г* гидразида **XIV** и 2,2 *г* хлоргидрата БЭ **VIII** получен **V** (аналогично синтезу БЭ **III**), выход 73%, т. пл. 175° (из ацетона-петр. эф.). Аналогично получен соответствующий ЭЭ, выход 47%, т. пл. 135° (из сп.-петр. эф.). 1,7 *г* **IX** в 20 *мл* $CHCl_3$ и 0,7 *мл* $(C_2H_5)_3N$ обрабатывают 0,5 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и 1,3 *г* хлоргидрата ЭЭ диглицинглицина в 20 *мл* $CHCl_3$ и 0,7 *мл* $(C_2H_5)_3N$ (15 мин. при ~ 20° и 1 час при 50°), выход ЭЭ S-бензил-N-кбз-L-цистеинилдиглицилглицина (**XVI**) 75%, т. пл. 120° (из хлф.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ — 2,2° (*c* 4,6; диоксан). **XVI** получен также из азида **IX**, выход 45%. Обработкой **XVI** гидразингидратом (12 час. при ~ 20) получен гидразид **XVI**, выход 82%, т. пл. 196° (из водн. сп.). превращенный далее в азид, р-ция которого с хлоргидратом БЭ **VIII** дала **VI**, выход 53%, т. пл. 157—158°, $[\alpha]^{20}D$ — 30,6° (*c* 2,89; диоксан). 2,4 *г* БЭ тозилата **VIII** в 20 *мл* пиридина и 0,5 *мл* $PCl_3$ кипятят 2 часа с 1,4 *г* N-кбз-глицилглицина в 20 *мл* пиридина; выход БЭ N-кбз-диглицил-S-бензил-L-цистеина (**XVII**) 38%, т. пл. 100° (из сп.-петр. эф.). **XVII** получен также конденсацией БЭ **VIII** с гидразидом N-кбз-глицилглицина, выход 18%. В р-р 700 *мг* **XVII** в 28 *мл* $CH_3COOH$ пропускают ток HBr и эфиром осаждают бромгидрат БЭ диглицил-S-бензил-L-цистеина (750 *мл*), который обычной конденсацией с азидом **XIV** превращают в **VII**, выход 39%, т. пл. 205—206° (из водн. сп), $[\alpha]^{20}D$ — 29,7° (*c* 1,10; пиридин). 3 *г* фенилового тиоэфира N-кбз-глицилглицина в 50 *мл* ТГФ прибавляют к 1,7 *г* **VIII** в 8 *мл* 1 н. NaOH, ТГФ отгоняют в вакууме, водн. р-р экстрагируют эфиром и подкисляют. Выпавший осадок отделяют от масла обработкой этилацетатом, из которого выделяют дополнительное кол-во в-ва; выход N-кбз-диглицил-S-бензил-L-цистеина 78%, т. пл. 161—162° (из водн. сп.). В суспензию 1 *г* БЭ N-кбз-диглицилглицина (получен по методу смешанного ангидрида из БЭ глицина и N-кбз-глицилглицина, выход 59%, т. пл. 148° (из водн. сп.) в 15 *мг* $CH_3COOH$ пропускают 30 мин. ток HBr и прибавляют 50 *мл* эфира. Через 2 часа при 0° осадок отделяют, растворяют в 5 *мл* воды, прибавляют 0,5 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и экстрагируют этилацетатом БЭ диглицилглицина, к нему прибавляют этилацетатный р-р азида **XIV** (из 1,2 *г* гидразида); через ~ 12 час. выход БЭ S-бензил-N-кбз-L-цистеинилтетраглицилглицина, 16,5%, т. пл. 207° (из водн. целлосольва). Аналогично из 4,5 *г* гидразида **XIV** и 2 *г* ЭЭ диглицилглицина получен ЭЭ S-бензил-N-кбз-L-цистеинилтетраглицилглицина, выход 66%, т. пл. 198—199°. Часть I см. РЖХим, 1957, 57668. С. Аваева

**32630. Полипептиды. Часть III. Определение некоторых пептидов цистеина и глицина. Х и т о н, Р а й д о н, С к о ф и л д** (Polypeptides. Part III. The oxidation of some peptides of cysteine and glycine. H e a t o n G. S., R y d o n H. N., S c h o f i e l d J. A.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 3157—3168 (англ.)

Производные пептидов общей ф-лы $C_6H_5CH_2OCONH$-$CH(CH_2SCH_2C_6H_5)CO(NHCH_2CO)_n$—$NHCH(CH_2CH_2C_6H_5)$-$COOCH_2C_6H_5$, где $n = 0$—4, действием Na в жидком $NH_3$ превращены в пептиды $HSCH_2CH(NH_2)CO(NHCH_2$-$CO)$ $NHCH(CH_2NH)COOH$ (I, $n = 0$—4) и изучено окисление воздухом 0,1%-ных или 1%-ных водн. р-ров I при pH 8,5. Строение продуктов окисления устанавливалось переводом их в N-2,4-динитрофенильные производные, последующим гидролизом и идентификацией полученных в-в хроматографией и электрофорезом на бумаге. В продуктах окисления I обнаружены мономеры (II) и димеры антипараллельного строения (III); не обнаружено димеров параллельного строения (IV), об образовании которых сообщалось ранее (РЖХимБх, 1956, 101). Кол-во образующегося II воз-

$$\overline{SCH_2CH(NH_2)CO(NHCH_2CO)_nNHCH(COOH)CH_2S} \quad \text{II}$$

$$\begin{array}{l} SCH_2CH(NH_2)CO(NHCH_2CO)_nNHCH(COOH)CH_2S \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ SCH_2CH(COOH)NH(COCH_2NH)_nCOCH(NH_2)CH_2S \end{array} \quad \text{III}$$

$$\begin{array}{l} SCH_2CH(NH_2)CO(NHCH_2CO)_nNHCH(COOH)CH_2S \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ SCH_2CH(NH_2)CO(NHCH_2CO)_nNHCH(COOH)CH_2S \end{array} \quad \text{IV}$$

растает с увеличением *n* от 0 до 4. Ниже перечисляются *n* исходного I, выходы II и III (в %): 0, —, 20; 1, —, 80; 2, 15, 20; 3, 40, 55; 4, 90, —. При окислении I ($n = 2$) выделено также 25% тримера антипараллельного строения. Авторы указывают, что 20-членный цикл II ($n = 4$) сходен с 20-членными циклами в окситоцине, инсулине и вазопрессине. С. А.

**32631. Полипептиды. Часть IV. Самоконденсация эфиров некоторых пептидов глицина и пролина. Р а й д о н, С м и т** (Polypeptides. Part IV. The self-condensation of the esters of some peptides of gly-

cine and proline. Rydon H. N., Smith P. W. G.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3642—3650 (англ.)

Синтезированы этиловые эфиры (ЭЭ) глицилпролина (ЭЭ **I**), пролилглицина (ЭЭ **II**), диглицилпролина (ЭЭ **III**), глицилпролилглицина (ЭЭ **IV**), пролилглицилглицина (ЭЭ **V**), триглицилпролина (ЭЭ **VI**) и пролилдиглицилглицина (ЭЭ **VII**) и изучена их самоконденсация при нагревании или действии $N(C_2H_5)_3$ или $NH_3$. Главным продуктом самоконденсации ЭЭ **I** и ЭЭ **II** является глицилпролилангидрид (3,6-диоксо-1,2-пирролидинопиперазин) (**VIII**), ЭЭ **I** циклизуется быстрее, чем ЭЭ **II**, что объясняется более благоприятной конформацией в случае ЭЭ **I**. ЭЭ **III** — **V** при самоконденсации образуют сложную смесь продуктов, из которой выделены **VIII** и 2,5-дикетопиперазин (**IX**). ЭЭ **VII** не вступает в самоконденсацию ни при нагревании, ни под действием спирт. р-ра $N(C_2H_5)_3$. 9,5 *г* фенилового тиоэфира N-карбобензокси (кбз)-глицина в 50 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) обрабатывают р-ром 4,6 *г* хлоргидрата DL-пролина в 31 *мл* 2 н. NaOH, прибавляют $CH_3OH$, кипятят 4 часа и упаривают. Р-р остатка в воде экстрагируют эфиром и подкисляют, выход N-кбз-DL-**I** 80%, т. пл. 123° [из этилацетата (ЭА)]. 6 *г* N-кбз-DL-**I** в 100 *мл* $CH_3OH$ обрабатывают ~12 час. скелетным Ni (1 *г*), фильтруют, прибавляют 2 *мл* воды и 2 *мл* $CH_3COOH$ и гидрируют над Pd-чернью (3 часа). Эфиром осаждают DL-**I**, выход 89%, т. пл. 186° (разл.). 1,7 *г* DL-**I** дважды обрабатывают 1 н. р-ром HCl в абс. спирте и упаривают, выход хлоргидрата ЭЭ **I** 96%, т. пл. 137° (разл.; из сп.-эф.). Аналогично получены N-кбз-L-**I**, выход 68%, т. пл. 155°; L-**I**, выход 85%, т. пл. 184°; ЭЭ L-**I** (не кристаллизуется). К 9 *г* N-кбз-DL-пролина в 25 *мл* $CHCl_3$ и 5 *мл* $N(C_2H_5)_3$ прибавляют при 0° 3,5 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и через 15 мин. смесь 5,1 *г* хлоргидрата ЭЭ глицина, 5 *мл* $N(C_2H_5)_3$ и 25 *мл* $CHCl_3$. Через 30 мин. при ~20° и 10 мин. при 50° промывают водой, 1 н. HCl и 0,5 н. $NaHCO_3$ и упариванием получают ЭЭ N-кбз-DL-**II**, выход 94%, т. пл. 59—60° (из эф.-петр. эф.). 8,2 *г* ЭЭ N-кбз-DL-**II** обрабатывают 26 *мл* 1 н. NaOH и 10 *мл* ацетона (1 час, ~20°). Р-р упаривают, подкисляют и экстрагируют ЭА N-кбз-DL-**II**, выход 80%, т. пл. 125° (из ЭА). Гидрированием 3 *г* N-кбз-DL-**II** на Pd-черни в 100 *мл* 50%-ного водн. $CH_3OH$ и 1,5 *мл* $CH_3COOH$ получают DL-**II**, выход 86%, т. пл. 223—224° (разл.; из водн. $CH_3OH$). Этерификацией DL-**II** спирт.р-ром HCl получают хлоргидрат ЭЭ DL-**II**, выход 85%, т. пл. 95—96° (из сп.-эф. + HCl). Аналогично получены ЭЭ N-кбз-L-**II**, выход 98%, не кристаллизуется; N-кбз-L-**II**, выход 65%, т. пл. 125° (из воды); моногидрат L-**II**, выход 84%, т. пл. 236° (разл.), $[\alpha]^{17}D$ — 19,8° (*c* 4; вода), хлоргидрат ЭЭ L-**II**, выход 87%, т. пл. 119—120° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{22}D$ — 39,5° (*c* 2,4; вода). 2,66 *г* N-кбз-глицилглицина в 10 *мл* ТГФ и 1,4 *мл* N-этилпиперидина обрабатывают при 0° 1 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и через 15 мин. прибавляют 1 *мл* тиофенола. Через 4 часа (~20°) упариванием фильтрата получают фениловый тиоэфир N-кбз-глицилглицина (**X**), выход 70%, т. пл. 117° (из бзл.). 3,6 *г* **X** в 40 *мл* ТГФ обрабатывают р-ром 1,15 *г* L-пролина в 10 *мл* 1 н. NaOH, прибавляют $CH_3OH$ и кипятят 4 часа. Р-р упаривают, экстрагируют эфиром и подкисляют, выход N-кбз-L-**III** 82%, т. пл. 137° (из ЭА). Обработкой N-кбз-L-**III** скелетным Ni в $CH_3OH$ (12 час.) и гидрированием на Pd-черни (с $CH_3COOH$) получают L-**III**, который кристаллизуют прибавлением $CH_3OH$, выход 96%, моногидрат, т. пл. 205—206° (разл., из водн. сп.), $[\alpha]^{22}D$ — 92,9° (*c* 2,1; вода). Этерификацией L-**III** спирт HCl получают ЭЭ L-**III**, выход 87%, т. пл. 112—114° (из сп.-эф.). 2,09 *г* N-кбз-глицина в 10 *мл* сухого $CHCl_3$ и 1,35 *мл* $N(C_2H_5)_3$ обрабатывают при 0° 1 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и через 10 мин. р-ром 2,36 *г* хлоргидрата ЭЭ L-**II**, 10 *мл* $CHCl_3$ и 1,35 *мл* $N(C_2H_5)_3$. Через 2 часа (~20°) как обычно выделяют ЭЭ N-кбз-L-**IV**, выход 90%, не кристаллизуется. Омылением ЭЭ N-кбз-L-**IV** получают N-кбз-L-**IV**, т пл. 143—144° (из ЭА). Гидрированием 3,37 *г* N-кбз-L-**IV** на 0,2 *г* Pd-черни в 60 *мл* спирта и 1,5 *мл* 10 н. HCl получают хлоргидрат ЭЭ L-**IV**, выход 89%, т. пл. 214° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{25}D$ — 104,0 (*c* 1,52; вода). Аналогично получены ЭЭ N-кбз-DL-**IV**, выход 75—80%; N-кбз-DL-**IV**, выход 70%, т. пл. 133,5° (из ЭА); DL-**IV**, выход 85%; дигидрат, т. пл. 245° (разл.; из водн. $CH_3OH$); хлоргидрат ЭЭ DL-**IV**, выход 91%, т. пл. 213° (разл.; из сп.). Обработкой 8,6 *г* N-кбз-L-пролина в 25 *мл* $CHCl_3$ и 4,7 *мл* $N(C_2H_5)_3$ сначала 3,3 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и затем 6,8 *г* хлоргидрата ЭЭ глицилглицина в 25 *мл* $CHCl_3$ и 4,7 *мл* $N(C_2H_5)_3$ получают ЭЭ N-кбз-L-**V**, выход 87%, т. пл. 120° (из хлф.-эф.). Гидрированием 1,95 *г* N-кбз-L-**V** в 75 *мл* спирта и 1 *мл* 10 н. HCl над 0,3 *г* Pd-черни получают хлоргидрат ЭЭ L-**V** (переосажден эф. из р-ра в сп.). Последний действием $NH_3$ в $CHCl_3$ превращают в ЭЭ L-**V**, выход 86%, т. пл. 109° (из петр. эф.-хлф.). Действием $N_2H_4 \cdot H_2O$ на ЭЭ N-кбз-L-**V** в спирте получают гидразид N-кбз-L-**V**, выход 96%, т. пл. 117—118° (из хлф.-эф.). Гидрированием 3,8 *г* последнего на Pd-черни в 80 *мл* спирта, 10 *мл* воды и 2 *мл* 10 н. HCl получают гидразид L-**V**, очищен на «де-ацидите FF», т. разл. 135—140°, т. пл. 184—187° (из сп.). 3,6 *г* **X** в 40 *мл* ТГФ обрабатывают 1,7 *г* I в 10 *мл* 1 н. NaOH, прибавляют $CH_3OH$ и кипятят 4 часа. Р-р упаривают, экстрагируют эфиром, подкисляют и выпаривают досуха в вакууме. Экстракцией ацетоном выделяют N-кбз-L-**VI**, выход 100%, не кристаллизуется. Гидрированием N-кбз-L-**VI** получают L-**VI**, выход 54%; полугидрат, т. пл. 246° (разл.; из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{24}D$ — 78,5° (*c* 1,2; вода). Суспензию 3,2 *г* N-кбз-диглицилглицина в 100 *мл* $CHCl_3$ и 1,35 *мл* $N(C_2H_5)_3$ обрабатывают при 0° 1 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и затем 1,8 *г* хлоргидрата ЭЭ L-пролина в 20 *мл* $CHCl_3$ и 1,35 *мл* $N(C_2H_5)_3$. Через ~12 час. из фильтрата выделяют ЭЭ N-кбз-L-**VI**, выход 62%. Гидрированием ЭЭ N-кбз-L-**VI** в 1 н. р-ре HBr в $CH_3COOH$ и осаждением эфиром получают бромгидрат ЭЭ L-**VI**, выход 16%, т. пл. 179—181° (из водн. сп. и водн. сп.-эф.), $[\alpha]^{25}D$ — 60,0° (*c* 2,2; вода). Аналогично получены ЭЭ N-кбз-DL-**VI**, выход 82%; бромгидрат ЭЭ DL-**VI**, выход 43%, т. пл. 241° (разл.; из водн. сп.-эф.). 5 *г* N-кбз-L-пролина в 15 *мл* $CHCl_3$ и 2,7 *мл* $N(C_2H_5)_3$ обрабатывают при 0° 2 *мл* $ClCOOC_2H_5$ и через 10 мин. суспензией 5 *г* хлоргидрата ЭЭ диглицилглицина в 60 *мл* $CHCl_3$ и 2,7 *мл* $N(C_2H_5)_3$ (30 мин. при ~20° и 10 мин. при 50°), получают ЭЭ N-кбз-L-**VII**, выход 95%, т. пл. 108—109° (из ЭА). Гидрогенолизом последнего получают хлоргидрат ЭЭ L-**VII**, выход 82%, т. пл. 188° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{24}D$ — 14,0° (*c* 1,7; вода); действием р-ра $NH_3$ в $CHCl_3$ переведен в ЭЭ L-**VII**, т. пл. 161—162° (осажден эфиром из хлф.). При нагревании ЭЭ L-**I** (получен из хлоргидрата действием р-ра $NH_3$ в $CHCl_3$) за ~12 час. в вакууме превращается в L-**VIII**, т. пл. 213°. При нагревании ЭЭ L-**I** при 105°/$10^{-3}$ *мм* 15 час. получен L-**VIII** с выходом 46%, т. пл. 213°; из ЭЭ DL-**I** за 16 час. выход DL-**VIII** 85%, т. пл. 173° (из сп.); из ЭЭ L-**II** за 15 час. выход L-**VIII** 56%; из ЭЭ DL-**II** выход DL-**VIII** 70%. При обработке ЭЭ L-**II** 1 н. спирт. р-ром $N(C_2H_5)_3$ (2 недели, ~20°) выход L-**VIII** 71%; из ЭЭ DL-**II** аналогично получается 75% DL-**VIII**. Нагревание ЭЭ L-**III** (из 750 *мг* хлоргидрата) 7 дней при 100° в вакууме в *м*-крезоле дает 20 *мг* **VIII** и 20 *мг* **IX**. Из ЭЭ L-**IV** за 15 час. при 105°/$10^{-3}$ *мм* получено 25% L-**VIII**; из ЭЭ DL-**IV** за 15 час. при 100°/$10^{-3}$ *мм* — 10% DL-**VIII**. При кипячении ЭЭ DL-**IV** 8 дней в спирте выход DL-**VIII** 40%. С. Аваева

**32632. Изучение полипептидов. IX. Синтез пептидов, содержащих основные аминокислотные остатки, родственных кортикотропину и интермедину. Гоф-**

**ман, Каппелер, Фурленмейер, Вунер, Шварц, Томпсон** (Studies on polypeptides. IX. Synthesis of peptides containing basic amino acid residues, related to corticotropin and intermedin. Hofmann Klaus, Kappeler Heini, Furlenmeier Andreas E., Wooner Miriam E., Schwartz Eleanore T., Thompson Thomas A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1641—1644 (англ.)

Синтезированы L-гистидил-L-фенилаланил-L-аргинин(I) и L-глутамил-L-гистидил-L-фенилаланил-L-аргинин (II), содержащие ту же последовательность аминокислотных остатков, что и полипептидные цепи гормонов — кортикотропина и меланоцитстимулирующего фактора (интермедина). Получен также ряд родственных дипептидов. Во всех случаях гомогенность пептидов подтверждена гидролизом и колич. хроматографией на бумаге. I и II гидролизуются лейцинаминопептидазой с образованием эквимолекулярной смеси соответствующих аминокислот. Суспензию 0,5 *г* хлоргидрата метилового эфира L-фенилаланина в 8 *мл* эфира встряхивают при 0° с 3 *мл* 50%-ного р-ра $K_2CO_3$. Эфирный слой высушивают и к нему прибавляют р-р азида карбобензокси (кбз)-L-гистидина (III) (из 606 *мг* гидразида) в этилацетате. Через 12 час. (охлаждение) выпадает метиловый эфир кбз-L-гистидил-L-фенилаланина (**IV**), выход 67%, т. пл. 161—163° (из эф.-$CH_3OH$). К р-ру 675 *мг* **IV** в 3 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 1,6 *мл* 1 н. NaOH. Через 30 мин. р-р нейтрализуют 1 н. HCl, выпадает кбз-L-гистидил-L-фенилаланин (**V**), выход 93%, т. пл. 227—228° (из воды). **V** получен также конденсацией 1,98 *г* L-фенилаланина в 60 *мл* воды и 1,84 *мл* триэтиламина с III (из 5,46 *г* гидразида). Смесь встряхивают 45 час. при 5°, прибавляют 1 н. NaOH и подкислением водн. слоя лед. $CH_3COOH$ получают **V**, выход 57%. 1,6 *г* **V** гидрируют в лед. $CH_3COOH$ над Pd. Р-р упаривают в вакууме и прибавлением спирта осаждают L-гистидил-L-фенилаланин (**VI**), выход 92%, т. пл. 255—258° (разл.), $[\alpha]^{27}D + 33{,}8°$ (*c* 2,6; 1 н. HCl). К 2 *г* **IV** в 20 *мл* горячего $CH_3OH$ прибавляют 0,66 *г* гидразингидрата, через 12 час. (~20°) выпадает гидразид **V**, выход 70%, т. пл. 201—202° (из диоксана-петр. эф). 5 *г* кбз-L-фенилаланилнитро-L-аргинина растворяют в 20 *мл* 2,5 н. р-ра HBr в лед. $CH_3COOH$; через 15 мин. при 40° и 45 мин. при ~20° (под $N_2$) р-р упаривают в вакууме и прибавляют эфир. Выпавший осадок промывают эфиром, высушивают в вакууме над KOH, растворяют в 40 *мл* воды и экстрагируют этилацетатом. К водн. р-ру прибавляют 8 *г* амберлита IR-4B (ацетатная форма) и встряхивают до удаления Br. Фильтрат упаривают в вакууме и прибавлением абс. спирта осаждают L-фенилаланилнитро-L-аргинин (**VII**), выход 85%, т. пл. 140—150° (разл.), $[\alpha]^{21}D + 22{,}5°$ (*c* 8,9; вода). Р-р 11 *г* **VII** в 200 *мл* воды, 4,6 *мл* триэтиламина и этилацетатный р-р **III** (из 9,08 *г* гидразида) встряхивают еще 24 часа при 5°, прибавляют еще р-р **III** (из 4,5 *г* гидразида) и встряхивают еще 24 часа при 5°. Прибавляют 1 н. NaOH, водн. слой подкисляют лед. $CH_3COOH$ до pH 4—5, осадок растворяют в 10%-ном р-ре $NH_4OH$ и переосаждают лед. $CH_3COOH$; выход кбз-L-гистидил-L-фенилаланилнитро-L-аргинина (**VIII**), 63%, т. пл. 222—223°, $[\alpha]^{26}D - 13{,}8°$ (*c* 8,5; лед. $CH_3COOH$). 2,5 *г* **VIII** растворяют в 2,5 н. р-ре HBr в лед. $CH_3COOH$, через 30 мин. при 50° и 30 мин. при ~20° р-р упаривают в вакууме и прибавлением эфира осаждают бромгидрат, который высушивают в вакууме, растворяют в воде, экстрагируют этилацетатом и обработкой амберлитом IR-4B (ацетатная форма) освобождаются от $Br^-$. Р-р упаривают в вакууме и прибавлением спирта осаждают L-гистидил-L-фенилаланилнитро-L-аргинин (**IX**), выход 78%, т. пл. 110° (разл.) $[\alpha]^{25}D + 23{,}2°$ (*c* 1,9; 1 н. HCl). Гидрированием **VIII** над Pd в лед. $CH_3COOH$ получают I, выход 89%, т. пл. 120—140° (разл.; переосажден эфиром из спирт. р-ра), $[\alpha]^{25}D + 3{,}0°$ (*c*, 2,8; вода). Р-р 604 *мг* **VI** в 20 *мл* воды и 0,31 *мл* триэтиламина встряхивают 40 час. при 5° с 50 *мл* этилацетатного р-ра азида кбз-L-глутамина (**X**) (из 936 *мг* гидразида), прибавляют 7 *мл* 1 н. NaOH, водн. слой экстрагируют этилацетатом и подкисляют лед. $CH_3COOH$ до pH 4—5. При охлаждении (12 час.) выпадает кбз-L-глутаминил-L-гистидил-L-фенилаланин, выход 69%, т. пл. 208—210° (разл.), $[\alpha]^{24}D - 31{,}0°$ (*c* 0,9; 1 н. HCl). 1,39 *г* **IX** в 50 *мл* воды и 0,42 *мл* триэтиламина встряхивают 8 час. при —5° с 150 *мл* этилацетатного р-ра **X** (из 1,28 *г* гидразида), прибавляют 10 *мл* воды и 20 *мл* этилацетата и встряхивают еще 16 час. Затем прибавляют насыщ. р-р $NaHCO_3$ до растворения осадка, водн. слой экстрагируют этилацетатом и подкисляют лед. $CH_3COOH$ до pH 4—5. Выпавший осадок высушивают в вакууме, растворяют в 2,8%-ном $NH_4OH$ и переосаждают лед. $CH_3COOH$, получают кбз-L-глутаминил-L-гистидил-L-фенилаланилнитро-L-аргинин, выход 61%, т. пл. 170° (разл.) $[\alpha]^{29}D - 4{,}7°$ (*c* 1,1; лед. $CH_3COOH$). К р-ру 1,85 *г* γ-бензилового эфира кбз-L-глутаминовой к-ты в 30 *мл* сухого диоксана при охлаждении и перемешивании прибавляют 1,32 *мл* три-*н*-бутиламина и затем 0,53 *мл* хлоругольного эфира, перемешивают еще 20 мин. и при сильном охлаждении (лед с солью) прибавляют р-р 2,5 *г* **IX** в 10 *мл* воды и 0,77 *мл* триэтиламина и затем диоксан до гомогенного р-ра. Р-р перемешивают 20 мин. при охлаждении и 1 час при ~20°, подкисляют 5 *мл* лед. $CH_3COOH$ и упаривают в вакууме до малого объема. Прибавлением воды и охлаждением (12 час.) осаждают γ-бензиловый эфир кбз-L-глутамил-L-гистидил-L-фенилаланилнитро-L-аргинина (**XI**), который очищают переосаждением из р-ра в $CH_3OH$ эфиром и затем 2 раза водой, выход 57%, т. пл. 185—187° (разл.), $[\alpha]^{29}D - 2{,}4°$ (*c* 1,7; лед. $CH_3COOH$). 1,3 *г* **XI** в 20 *мл* лед. $CH_3COOH$ гидрируют над губчатым Pd 4,5 часа, добавляют свежий катализатор и гидрируют еще 4,5 часа. Р-р упаривают в вакууме и прибавляют абс. спирт, выпавший осадок растворяют в 3—5 *мл* воды, фильтруют, упаривают до 1 *мл* в вакууме и прибавлением абс. спирта осаждают **II**, выход 93%, т. пл. 200—205° (разл.), $[\alpha]^{26}D - 5{,}0°$ (*c* 1,97; вода). Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 21630. С. Аваева

**32633. Синтез 9-β-D-рибофуранозилпурин-5′-фосфата и его поведение в водной щелочи. Маграт, Браун** (The synthesis of 9-β-D-ribofuranosylpurine-5′-phosphate and its behavior toward aqueous alkali. Magrath David I., Brown George Bosworth), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3252—3255 (англ.)

Осуществлен синтез 9-β-D-рибофуранозилпурин-5′-фосфата (I) фосфорилированием 2′:3′-O-изопропилиден-9-β-D-рибофуранозилпурина (II) дибензилфосфохлоридом (III) с последующим удалением бензильных и изопропилиденовой групп. Наряду с I из реакционной смеси выделены $N_4$-(5′-фосфо)-рибофуранозильные производные 4,5-диаминопиримидина (IV) и 4-амино-5-формамидопиримидина (V). I устойчив по отношению к 0,1 н. HCl (48 час., 24°), но легко расщепляется 0,1—0,2 н. NaOH (24 часа, 24°) до **IV** и **V**. **V** превращается в **IV** при действии 0,2 н. NaOH (48 час., 24°). 1 *г* **II** (высушен над $P_2O_5$ в вакууме) растворяют в безводн. пиридине (5 *мл*), охлаждают (сухой лед-ацетон), добавляют **III** (из 2,17 *г* дибензилфосфита и 1,44 *г* N-хлорсукцинимида), колбу закрывают и оставляют на 5 час. в полузамороженном состоянии и затем на ~12 час. в холодильном шкафу; добавляют р-р безводн. $CH_3COONa$ (4 *г*) в 10 *мл* воды, встряхивают (1,5 часа), упаривают в вакууме досуха (< 30°), растирают с $CHCl_3$ (~100 *мл*); хлороформные вытяжки встряхивают два раза с охлажд. 5%-ным

р-ром $NaHCO_3$ (25 *мл* и 10 *мл*), с водой (3 × 25) высушивают над $Na_2SO_4$, упаривают в вакууме досуха, добавляя $C_2H_5OH$ (3 × 10 *мл*), остаток растворяют в небольшом кол-ве $CH_3OH$, фильтруют и упариванием в вакууме выделяют 2′ : 3′-O-изопропилиден-9-β-D-рибофуранозилпурин-5′-дибензилфосфат (**VI**) в виде масла, выход 1,69 *г* (после высушивания при 0,22 *мм*, 30°, 2 часа). **VI** гидрируют в 60%-ном водн. $C_2H_5OH$ (50 *мл*) (~50 мин.) при ~ 20° под давлением над 10% Pd/C (160 *мг*); фильтрат упаривают в вакууме до 5 *мл*, добавляют воду (до 30 *мл*), оставляют на 48 час. при 24°, добавляют $NH_4OH$ до pH 7, упаривают в вакууме досуха, добавляя $C_2H_5OH$ (3 раза), оставляют в вакуум-эксикаторе над $P_2O_5$ (2 дня), растворяют в 10 *мл* смеси *н*-$C_4H_9OH$-$CH_3COOH$-$H_2O$ (50 : 20 : 35), пропускают через целлюлозную колонку и промывают этим же р-рителем. Первые порции элюата (~ 230 *мл*) отбрасывают и собирают фракции по ~ 18 *мл*. **I** находится во фракциях **34—41**, **IV** и **V** во фракциях 49—58. Фракции 34—41 упаривают в вакууме досуха, добавляя $CH_3OH$, оставляют в вакуум-эксикаторе на ~ 12 час. ($P_2O_5$), выход **I** 0,50 *г*. **I** растворяют в 10 *мл* воды, добавляют разб. $NH_4OH$ до pH 7, пропускают через Дауэкс-50 (H+), промывают водой; фракции, поглощающие УФ-лучи, упаривают в вакууме (< 25°), остаток растворяют в воде (10 *мл*), добавляют холодный 7%-ный р-р $Ba(OH)_2$ до pH 8—9, упаривают в вакууме до 5—10 *мл*. После повторного пропускания через Дауекс-50 (H+) выделяют упариванием р-ра в вакууме **I**, выход 26,5%, т. пл. 140—150° (разл.). **IV** и **V** выделяют аналогично и разделяют с помощью хроматографии на бумаге. Приводятся значения *R* для **I**, **IV** и **V** в различных системах р-рителей. Приводятся УФ-спектры.

З. Шабарова

**32634. Изучение действия кислоты и щелочи на некоторые пурины и пуриновые нуклеозиды. Гордон, Уэлики, Браун** (A study of the action of acid and alkali on certain purines and purine nucleosides. Gordon Milton Paul, Weliky Virginia S., Brown George Bosworth), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3245—3250 (англ.)

При нагревании пурина (I), 9-*d*-рибопиранозилпурина (II) и 9-β-*d*-рибофуранозилпурина (**III**) с 25%-ным водн. р-ром *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (**IV**) (100°, 4 часа) происходит выделение HCOOH, образующейся за счет частичного отщепления 8-C (в р-р вводился I-8-$C^{14}$). При длительном нагревании (12 час.) **I** с **IV** образуются ~2 моля HCOOH, $NH_3$ (1,9 моля) и глицин. Предполагают, что при распаде **I** образуются 4,5-диаминопиримидин (**V**) и 4-аминоимидазол-5-альдегид. Аденозин и гуанозин устойчивы к действию **IV**. При действии разб. щелочи (~20°) **III** расщепляется до $N_4$-рибофуранозного (**VI**) и $N_4$-рибопиранозного (**VII**) производных **V**, из которых при действии пикриновой к-ты образуется **V**. Распад **III** до **VI** и **VII** протекает через их $N_5$-формильные производные. Имидазольное кольцо в рибофуранозильных производных 6-метил-(**VIII**) и 6-хлорпурина (**IX**) и в **II** также неустойчиво к действию разб. щелочи (~20°). I-8-$C^{14}$ получают из гипоксантин-8-$C^{14}$. **VIII** и **II** получают методом Давола и Лови (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1650) соответственно из 6-метилпурина и **I**. Выход **VIII** 21%, т. пл. 209—210° (из сп.). Выход **II** 13%, т. пл. 250—252° (из *н*-$C_4H_9OH$). Приводятся спектры поглощения в УФ для **II**, **VIII** и **IX**. З. Шабарова

**32635. Пиримидиновые нуклеозиды. II. Синтез 1-β-арабинофуранозилтимина («спонготимидина»). Фокс, Юн, Бендич** (Pyrimidine nucleosides. II. The synthesis of 1-β-D-carbinofuranosylthymine («spongothymidine»). Fox Jack J., Yung Naishun, Bendich Aaron), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2775—2778 (англ.)

Строение нуклеозида «спонготимидина» (I), выделенного ранее из губки, доказано превращением 1-D-рибофуранозилтимина в 1-(5-трифенилметил-β-D-рибофуранозил)-тимин (т. пл. 155°), затем (без выделения промежуточных в-в) введением *n*-толуолсульфогруппы к $C_{(2)}$, действием $NH_3$ в водн. $CH_3OH$ (обращение $C_{(2)}$) и гидролизом $H_2SO_4$ получен 1-β-D-арабинофуранозилтимин, который оказался идентичным с **I** по т-ре плавления, УФ-спектрам, [α] и поведению при окислении $NaJO_4$. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 8159.

Н. Сидорова

**32636. Фосфолипиды. Часть II. Устойчивость некоторых производных 2-аминоэтилфосфата. Браун, Осборн** (Phospholipids. Part II. The stability of some derivatives of 2-aminoethyl phosphate. Brown D. M., Osborne G. O.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2590—2593 (англ.)

Взаимодействием $C_6H_5CH_2OCONH(CH_2)_2OH$ (I) с $ClPO(OC_2H_5)_2$ (**II**) получают $C_6H_5CH_2OCONH(CH_2)_2$-$OPO(OC_2H_5)_2$ (**III**). Гидрирование **III** в присутствии Pd/C приводит через промежуточный $NH_2(CH_2)_2OPO$-$(OC_2H_5)_2$ (**IV**) к $[CH_2CH_2N^+H_2]-OPO(OC_2H_5)_2$ (**V**) и полимерным аминам, что обнаружено с помощью хроматографии и электрофореза на бумаге. Образование **V** происходит по схеме (*A*), причем обратная

$$NH_2CH_2-CH_2-OPO(OC_2H_5)_2 \quad A$$

р-ция **V** → **IV** незначительна. Обработка этиленимина (**VI**) $OHPO(OC_6H_5)_2$ (**VII**) в различных условиях не привела к ожидаемому $NH_2(CH_2)_2OPO(OC_6H_5)_2$ (**VIII**), а лишь к полимеру **VI**. Нагреванием (50°, 10 мин.) бромгидрата **VIII** с 1 н. $Na_2CO_3$, получают смесь **VII** и небольшого кол-ва $(OH)_2PO(OC_6H_5)$; без нагревания образуется $OHPO(OC_6H_5)_2 \cdot NH_2 \cdot (CH_2)_2OPO(OC_6H_5)_2$, т. пл. 130° (из сп.), не дает депрессии в смеси с синтетич. образцом. В соединениях типа **III** вицинальная $NH_2$-группа не способна к образованию циклич. фосфорамидатов. Метилирование $NH_2(CH_2)_2OPO(OH)_2$ эфирным р-ром $CH_2N_2$ дает $NH_2(CH_2)_2OPO(OCH_3)OH$, что обнаружено хроматографией на бумаге (пропанол-2 + 1%-ный водн. $(NH_4)_2SO_4$). Смесь 3,6 *г* **II** в 5 *мл* $CHCl_3$ и 3,6 *г* **I**, 1,85 *г* $C_5H_5N$ в 20 *мл* сухого холодного $CCl_4$ выдерживают 1 час (0°), затем 18 час. при ~ 20°. Получают 5,5 *г* **III**. 2,32 *г* **III** в 40 *мл* водн. спирта (4 : 1) гидрируют (760 *мм*) в присутствии 0,43 *г* 10%-ного Pd/C и 0,1 *г* Pd/O, выделяют **V** и полимерные амины. Часть I см. РЖХим, 1958, 4728.

Г. Воробьева

**32637. Жир южно-африканских сардин. 6. Выделение и структура докозагексаеновой кислоты из жира южно-африканских сардин. Уиткатт** (South African pilchard oil. 6. The isolation and structure of a docosahexaenoic acid from South African pilchard oil. Whitcutt J. M.), Biochem. J., 1957, **67**, № 1, 60—64 (англ.)

Установлена структура докозагексаеновой к-ты (I), т. пл. от —44,5 до —44,1°, $n^{26}D$ 1,5017, ИЧ 440, выделенной из жира южно-африканских сардин через Li-соль и комплекс с мочевиной по известному методу (РЖХимБх, 1957, 3939). Восстановление **I** над Pd/$BaSO_4$ приводит к докозановой к-те, идентифицированной также по рентгеновскому спектру. Окисление **I** (см. сообщение 5, РЖХимБх, 1958, 4777) приводит к малоновой (**II**) и янтарной (**III**) к-там. Озонирование **I** (РЖХим, 1955, 16609) дает **II** и глутаровую к-ту с небольшой примесью **III**. Отсутствие в УФ-спектре поглощения в области ниже 240 мμ

указывает на отсутствие —C=C—C=O и конъюгированных C=C-связей. ИК-спектр в интервале с 1370—1500 *см*$^{-1}$ имеет отчетливую полосу 1395 *см*$^{-1}$, указывающую на отсутствие *транс*-конфигураций и концевой $=CH_2$. Щел. изомеризация не изменила системы двойных связей. В результате этих исследований I приписывается структура сполна *цис-н*-докозагексаен-4,7,10,13,16,19-овой к-ты. Приведены кривые УФ- и ИК-спектров I и УФ-спектра I после щел. изомеризации. А. Краевский

32638. **Исследование по использованию земляники. V. Очистка каллистефина и действие неорганических соединений на растворы каллистефина. Акута** (Akuta Saburo), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, **35**, № 2, 61—67, 6 (японск.; рез. англ.)

Насыщенный NaCl земляничный сок экстрагируют бутанолом. Экстракт центрифугируют, упаривают в вакууме и осаждают безводн. эфиром. Полученный калифестин (I) очищают через пикрат. HCl (к-той) выделяют хлорид I и кристаллизуют из $CH_3OH$. Из 8,5 *г* замороженной земляники получают 225 *мг* хлорида I. Установлено, что красная окраска р-ров I лучше всего сохраняется при низких pH и становится наиболее светлой при pH 6,5. Чем выше pH, тем быстрее пигмент обесцвечивается. С повышением pH усиливается синий оттенок р-ра. Добавление к р-ру I ионов $Al^{3+}$ оказывает наиболее благоприятное влияние на прозрачность р-ра. Действие Na лучше, чем K, а Fe и Cu усиливают синий оттенок. При изучении влияния анионов на стойкость р-ров I установлено, что действие $SO_4^{2-}$ лучше, чем $Cl^-$. После добавления $NaH_2PO_4$ и $KH_2PO_4$ при хранении р-ра I в течение 50 дней замечено лишь незначительное изменение окраски. Фосфаты Na и K усиливают как красную, так и синюю окраски р-ра, которые в процессе хранения быстро исчезают. Ионы двух- и более валентных металлов, напр. Fe, Cu, Ca, Mg и Al, образуют комплексные соли с I и осаждают его. K и Na не образуют комплексных солей и поэтому I остается в р-ре. Несмотря на то, что соли Al понижают pH р-ра, они осаждают I. Приведены подробная схема получения I в чистом виде и кривые электрофотометрич. определений. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 16093. Г. Челпанова

32639. **Химия высших грибов. Часть VII. Одиссовая кислота и одиссин. Бу'Лок, Джонс, Лиминг** (Chemistry of the higher fungi. Part VII. Odyssic acid and odyssin. Bu'Lock J. D., Jones E. R. H., Leeming P. R.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1097—1101 (англ.)

Установлено строение одиссовой к-ты (I) и одиссина (II), выделенных ранее наряду с немотиновой к-той (III) и немотином (IV) из культуральной среды гриба *Basidiomycete* B. 841. (РЖХим, 1956, 65095); I является 4-оксидодекадиен-5,6-диин-8,10-овой к-той, а II — ее лактоном. Выход I 30 *мг/л* и II — 5 *мг/л* культуральной жидкости; I аморфна, $[\alpha]^{20}D$ +300° (*c* 0,25), p$K_a$ 4,90 (вода), метиловый эфир I (МЭ-I) масло; II также аморфен, $[\alpha]^{20}D$ +360° (*c* 0,2). При действии $H_2SO_4$ на р-р I в диоксане (4 дня, 20°, в темноте) образуется II, $[\alpha]^{20}D$ +345° (*c* 0,24). Взаимодействием I в эфирном р-ре с 0,1 н. NaOH получена *изо*-I, $CH_3(C{\equiv}C)_3CH_2CH$-$OH(CH_2)_2COOH$ (V), т. пл. 128—130° (из эф.-пентана, −40°); из нее (как II из I) образуется лактон (VI); триморфен, т. пл. 64°, 73—74°, 93—98° (из $CH_2Cl_2$-пентана), $[\alpha]^{20}D$ −2° (*c* 0,5). Из II (как V из I) получен одиссин-А $CH_3(C{\equiv}C)_3CH{=}CH(CH_2)_2COOH$ (VII), выход 60%, содержание *транс*-формы ~ 75%, т. разл. 185—195° (из $CH_2Cl_2$-пентана, −80°); VIII образуется также при действии $K_2CO_3$ на р-р VI в диоксане, МЭ *транс*-VII, т. пл. 61,5—64,5° (из *н*-пентана, −70°), получен и синтетически. Обсуждается биогенезис I. Приведены данные УФ-спектров I — IV, VI — VII, лактона *изо*-III, IV-A, МЭ *транс*-VII, МЭ IV-A и ИК-спектров I, II, VI, VII, МЭ VII. Часть VI см. РЖХим, 1957, 77217. Д. Чернышева

32640. **Химия высших грибов. Часть VIII. Группа ацетиленовых соединений из *Polyporus anthracophilus*. Бу'Лок, Джонс, Тернер** (Chemistry of the higher fungi. Part VIII. A series of acetylenic compounds from *Polyporus anthracophilus*. Bu'Lock J. D., Jones E. R. H., Turner W. B.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1607—1617 (англ.)

В эфирных экстрактах мицелия базидиального гриба *P. anthracophilus* и культуральной жидкости обнаружено 13 ацетиленовых производных *н*-декана и *н*-октана, содержащих двойные связи с исключительно *транс*-конфигурацией при них. Декадиен-2,8-диин-4,6-овая-1 к-та, т. е. *транс-транс*-матрикариевая к-та (I), т. пл. 175—177° (из ацетона-петр. эф.); ее метиловый эфир (МЭ I), т. пл. 62—63° (из водн. сп. или петр. эф.); декадиен-2,8-диин-4,6-диовая-1,10 к-та (II), т. разл. 200°, и ее диметиловый эфир (ДМЭ II), т. пл. 106,5—110° (из сп.); декадиен-2,8-диин-4,6-ол-1, т. е. *транс-транс*-матрикариакол (III), т. пл. 105,5—106,5° (из водн. сп. или петр. эф.); 10-оксидецен-2-диин-4,6-овая-1 к-та (IV), т. пл. 154—156° (из водн. сп.), и ее метиловый эфир (МЭ IV), масло; октадиен-2,6-ин-4-диовая-1,8 к-та (V, не выделена) и ее диметиловый эфир (ДМЭ V), т. пл. 117—119,5° (из петр. эф.); децен-2-диин-4,6-диовая-1,10 к-та (VI, не выделена) и ее диметиловый эфир (ДМЭ VI), т. пл. 56,5—58° (из петр. эф.); сложный эфир I и III $C_{20}H_6O_2$ (VII), т. пл. 125—127,5° (из сп.); смешанный сложный эфир I и IV $C_{21}H_{18}O_4$ (VIII), т. пл. 92—94° (из петр. эф.). Обнаружено также присутствие еще 4 аналогичных в-в; судя по спектрам, это: децендиинол, метиловый эфир оксидекадиендииновой к-ты и два различных метиловых эфира доцендииновых к-т. Кроме того, выделены значительные кол-ва эбурикоевой и дигидроэбурикоевой к-т и немного в-ва с т. пл. 138—147°, близкого к эргостерину. При восстановлении МЭ I посредством $LiAlH_4$ (при т-ре смеси твердого $CO_2$ + + ацетон) образуется III. К подкисленному HCl водн. р-ру CuCl и $NH_4Cl$ (pH 3,5) добавляют метиловый эфир *транс*-пентен-2-ин-4-овой-1 к-ты, пентин-4-ол-1 и $H_2O_2$, подкисляют; из продукта р-ции хроматографией на $Al_2O_3$ выделяют ДМЭ II и МЭ IV. Из *транс*-пентен-2-ин-4-ола-1 (IX) и дигидропирана (+ HCl, 20°, 16 час.) получают тетрагидропираниловый эфир IX, т. кип. 45—47°/0,15 *мм*, $n^{18}D$ 1,4889, который действием $LiNH_2$ превращен в *транс-транс*-октадиен-2,6-ин-4-диол-1,8 (см. РЖХим, 1958, 11188), т. пл. 80—81,5° (из эф.-петр. эф.); диол окисляют $MnO_2$ в $CH_2Cl_2$, затем 8 н. $CrO_3$ в ацетоне и полученную к-ту превращают в ДМЭ V. Р-р МЭ IV в ацетоне окисляют 8 н. $CrO_3$, полученную к-ту метилируют, получают ДМЭ VI. Действием $SOCl_2$ I превращают в хлорид (X), который при р-ции с III в абс. пиридине образует VII. Аналогично синтезируют VIII из X и IV. Приведены кривые УФ-спектров МЭ I, ДМЭ II, III, МЭ IV, VII и VIII, данные УФ-спектров всех выделенных в-в и данные ИК-спектров МЭ I, ДМЭ V и ДМЭ VI. Т-ры плавления исправлены. А. Лютенберг

32641. **Образование равновесной смеси криптона и его β,γ-ненасыщенного изомера. Соффер, Уиллистон** (Equilibration of cryptone and its β,γ-unsaturated isomer. Soffer Milton D., Williston Anne C.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1254 (англ.)

При кипячении «DL-криптона», т. е. 4-изопропилциклогексен-2-она-1 (I), с коллидином (K) + бромгидрат K (20 мин., атмосфера $N_2$) образуется такая же

смесь I с его $\Delta^3$-изомером (II), какая получается при отщеплении HBr от 2-бром-4-изопропилциклогексанона-1 кипячением его с К (РЖХим, 1956, 58199). Приведены данные УФ-спектров I, II и их смеси.

Р. Топштейн

**32642. Химическое изучение черной гнили батата. XIV. Действие на ипомеамарон уксусного ангидрида и связь между ипомеамароном и нгаионом. XV. Синтез ипомеамарона и родственных веществ. (3). Синтез (±)-ипомеамарона. Кубота, Мацуура** (Kubota Takashi, Matsuura Teruo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 3, 385—395 (японск.)

*XIV*. С целью выяснения связи между ипомеамароном (I) (см. сообщение XIII, РЖХим, 1958, 8169) и нгаионом (II) ([α]*D* −25,1°) (см. РЖХим, 1955, 2183) изучено ацетилирование I ([α]*D* +28,06°). При кипячении (17 час.) 29 *г* I с 90 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 12 *г* безводн. $CH_3COONa$ получено 26 *г* продукта, т. кип. 146°/0,002 *мм*, [α]*D* +15° (сп.); 25 *г* этого продукта вновь кипятят (27 час.) с 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 12 *г* $CH_3COONa$ и получают 12,9 *г* ацетил-I (III), т. кип. 115—118°/0,008 *мм*, 140—145°/0,015 *мм* (после очистки через производное с реактивом Жирара Р (ПЖ)), $n^8D$ 1,4970, $n^{9,5}D$ 1,4928 (после очистки через ПЖ), $[\alpha]_D$ 0°, характеризован УФ-спектром. При кипячении (1,5 часа) спирт. р-ра III с 1,712 н. NaOH образуется (±)-I, т. кип. 91—93°/0,002 *мм*, $n^{9,5}D$ 1,4842; семикарбазон (СК), т. пл. 109—110,5°; ИК-спектр (±)-I идентичен ИК-спектру (+)-I. На основании полученных данных, идентичности ИК-спектров СК (+)-I (т. пл. 132—133°) и II (т. пл. 132—133°), образования СК (±)-I при совместной кристаллизации равных кол-в СК (+)-I и II из $CCl_4$ и сравнения результатов озонирования (+)-I и II по литературным данным принято, что (+)-I и II являются зеркальными изомерами, т. е. II является (−)-I.

*XV*. Осуществлен синтез (±)-I. 200 *г* β-фуранкарбоновой к-ты (IV) кипятят 4 часа с 600 *мл* безводн. спирта и 60 *мл* конц. $H_2SO_4$, получают этиловый эфир (ЭЭ) IV (IVa), выход 89,5%, т. кип. 93—95°/35 *мм*. К 200 *г* IVa добавляют 15 *г* Na и при нагревании постепенно 91 *г* этилацетата (ЭА), затем вводят по мере расходования еще 77 *г* Na и 459 *г* ЭА (6 час.), на другой день добавляют 200 *мл* $C_6H_6$, кипятят 2 часа, вводят еще 30 *мл* ЭА и кипятят 1 час, получают ЭЭ β-фуроилуксусной к-ты (V), выход 49,2%, т. кип. 113—116°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4915. К взвеси 16,4 *г* Na в 60 *мл* толуола и 500 *мл* $C_6H_6$ добавляют 130 *г* V, после окончания экзометрич. р-ции вводят еще 400 *мл* $C_6H_6$, кипятят 6 час. и затем добавляют за 25 мин. 148 *г* ЭЭ β-бромметилкротоновой к-ты, кипятят 9 час., получают ди-ЭЭ 2-метил-4-(β-фуроил)-бутен-1-дикарбоновой-1,4 к-ты (VI), выход 79,6%, т. кип. 145—148°/$10^{-2}$ *мм*, характеризован ИК-спектром; СК, т. пл. 199—200° (из сп.). VI омыляют и декарбоксилируют кипячением (2 часа) с 180 *мл* лед. $CH_3COOH$, 5 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 30 *мл* воды, выделяют 2-метил-4-(β-фуроил)-бутен-1-карбоновую-1 к-ту (VII), выход 34%, т. пл. 103—104° (из $CCl_4$), одновременно получают 11,8 *г* нейтр. продукта, т. кип. 136—139°/$10^{-2}$ *мм*, $n^{12}D$ 1,5280; СК, т. пл. 144—145° (из сп.), гидролиз нейтр. в-ва аналогично VI дает также VII. Этерификация VII эфирным р-ром $CH_2N_2$ дает метиловый эфир VII (VIII), т. кип. 102—103°/$10^{-2}$ *мм*, $n^7D$ 1,5160, характеризован ИК-спектром. 40 *г* VIII восстанавливают в 100 *мл* изопропанола изопропилатом Al (из 13,2 *г* Al и 150 *мл* изопропанола) кипячением в течение 13 час. с отгонкой, обрабатывают льдом и HCl (к-та), извлекают эфиром, полученный оксиэфир нагревают 1 час на водяной бане с 200 *мл* спирта и р-ром 10,8 *г* NaOH в 150 *мл* воды, упаривают в вакууме, подкисляют HCl по конго, извлекают эфиром, разгонкой выделяют α-(α-метил-α′)β-фурил-(тетрагидрофурил)-уксусную к-ту (IX), выход 78%, т. кип. 121—123°/$10^{-2}$ *мм*, $n^{18}D$ 1,4990; метиловый эфир (IX, $CH_2N_2$, эф.), т. кип. 87—89°/$10^{-2}$ *мм*, $n^7D$ 1,4820, характеризован ИК-спектром. Хлорангидрид IX (X) получен обработкой Na- или Ag-соли IX оксалилхлоридом в $C_6H_6$ (в присутствии пиридина (в случае Na-соли) сперва при охлаждении, затем при ~20° (1,5 часа), потом при нагревании (50°, 30 мин. в случае Na-соли или 60°, 30 мин. и 80°, 30 мин. в случае Ag-соли). К (*изо*-$C_4H_9)_2Cd$ (из *изо*-$C_4H_9MgBr$ (26 *г* изобутилбромида и 4,6 *г* Mg в 100 *мл* эфира) и 17,4 *г* $CdCl_2$) в 100 *мл* $C_6H_6$ добавляют X (из 16,1 *г* IX) в 50 *мл* $C_6H_6$, кипятят 20 мин.,

XI: $COCH_2$, $CH_3$ XII: $CH_3$, $CH_2COCH_2CH(CH_3)_2$

разлагают ледяной водой, удаляют $C_6H_6$, извлекают эфиром, промывают р-ром соды, разгонкой выделяют 7,6 *г* фракции с т. кип. 105—145°/0,01 *мм*, при ее охлаждении выделяется кетон $C_{11}H_{12}O_3$ (XI), выход 16%, т. пл. 103—104° (из $CCl_4$); СК, т. пл. 239° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 223—224° (из сп.-ЭА), из маточного р-ра после отделения кетона выделяют (±)-эпиипомеамарон (XII), выход 13%, т. кип. 99—103°/0,01 *мм*, $n^{11}D$ 1,4910; СК, т. пл. 104—106° (из $CCl_4$-петр. эф.), характеризован ИК-спектром, при обработке спирт. р-ра СК XII щавелевой к-той выделен вновь XII, т. кип. 92—95°/$10^{-2}$ *мм*, $n^{12}D$ 1,4812, ИК-спектр отличается от ИК-спектра I. Ацетилирование XII посредством $(CH_3CO)_2O$ и $CH_3COONa$ (кипячение 17 час.) привело к III, который при щел. омылении дал (±)-I.

Л. Яновская

**32643. Строение самидина, дигидросамидина и визнадина. Смит, Хозанский, Биуотер, Ван-Тамелен** (Constitution of samidin, dihydrosamidin and visnadin. Smith Eric, Hosansky Norman, Bywarer W. G., Tamelen Eugene E. van), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3534—3540 (англ.)

Из семян *Ammi visnaga* L. после выделения келлина (I) и виснагина (II) получено (ср. Samaan, Quart. Journ. Pharm. Pharmac., 1945, 18, 83) масло («виснаган» (B), очищенное экстракцией 80%-ным спиртом из пентана и обработкой в эфире HCl-газом с удалением осаждающихся оксониевых соединений. Хроматографированием 3 *кг* очищ. B ([α]*D* +22°) на $SiO_2$ с вымыванием пентаном + эфир (приведены детали работы и данные УФ-спектров фракций) получены (приводятся выход в *г*, т. пл. в °C и [α]*D*): «в-во RJ-860», 24, 285—287 (из сп.), +69°; «желтое в-во», 10, 176—178 (из $CH_3OH$), —; виснадин $C_{21}H_{24}O_7$ (III), 160, 84—86 (из эф. + гексан), +9° (*c* 2,0), +38° (*c* 1,0; диоксан); дигидросамидин $C_{21}H_{24}O_7$ (IV), 5, 117—119 (из 90%-ного $CH_3OH$), +19° (*c* 1,0), +63° (*c* 2,0; диоксан); самидин $C_{21}H_{22}O_7$ (V), 250, 135—137 (из сп.) +26° (*c* 1,0), +100° (*c* 1,0; диоксан); висамминол (ср. РЖХим, 1955, 29073) 215 *г* и II 110 *г*. Из них III, IV и V при опытах на изолированных органах обнаружили сильное сосудорасширяющее действие; сравнительная активность: I = 1, хлоргидрат папаверина = 2,5, B = 2,5, IV = 5, III = 10. Действием на 5 *г* V 1 н. NaOH в спирте (комнатная т-ра, 45 мин.) получены $CH_3COOH$ и в-во $C_{21}H_{24}O_6$ (VI), выход 3 *г*, т. пл. 91—93° (из 80%-ного $CH_3OH$), +99° (*c* 0,9). При кипячении III, IV, V или VI с 2 н. NaOH в спирте (1,5 час.) образуются: в-во $C_{16}H_{18}O_5$ (VII), выход 40% (из V), т. пл. 161—162° (из эф. + пентан), [α]*D* −59° (*c* 0,9) и одновременно из III $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$, из IV $(CH_3)_2CH_2CH_2COOH$ и из V $(CH_3)_2C{=}CHCOOH$. Ацетат

VII, т. пл. 170—172° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]D$ −40,8° (*c* 0,6). При гидрировании **V** с $PtO_2$ в спирте образуется **IV**. Гидрированием **VII** с Pd/C получен дигидро-VII, т. пл. 125—127° (из этилацетата + гексан), $[\alpha]D$ −11°. При гидролизе **V** кипячением с NaOH (или

(CH₃)₂C, RCOO, OR′

**III** R = $CH(CH_3)CH_2CH_3$, R′ = $COCH_3$;
**IV** R = $CH_2CH(CH_3)_2$, R′ = $COCH_3$;
**V** R = $CH = C(CH_3)_2$, R′ = $COCH_3$;
**VI** R = $CH = C(CH_3)_2$, R = $C_2H_5$

HCl) в $CH_3OH$ образуется в-во $C_{15}H_{16}O_5$ (**VIII**), выход 44%, т. пл. 158—159° (из эф. + пентан), $[\alpha]D$ +14° (*c* 1,04); ацетат **VIII**, т. пл. 147—149° (из $CH_3OH$), $[\alpha]D$ +18,4° (*c* 1,29). Действием на **VII** HJ-к-ты (*d* 1,70) на холоду, а также кипячением **V** с водн. р-ром NaOH получен диол $C_{14}H_{14}O_5$ (**IX**), т. пл. 180—182° (из ацетона), $[\alpha]D$ +13° (*c* 0,7); диацетат **IX**, т. пл. 161—163°, $[\alpha]D$ −27° (*c* 0,69). При дегидратации **IX** кипячением с $CH_3COOH$ + конц. HBr (к-та) образуется кетон $C_{14}H_{12}O_4$ (X), т. пл. 156—157° (из этилацетата), $[\alpha]D$ 0° (*c* 2,0). По-видимому, **VII** идентичен с этилкеллактоном, **VIII** — с метилкеллактоном, а **IX** — с келлактоном (ср. РЖХим, 1956, 65120). Сплавлением **V** с NaOH + KOH (230°) получена 3-метил-β-резорциловая к-та. Предложены структурные ф-лы для **III**, **IV** и **V**. Приведены данные УФ-спектров **III**, **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VII′**, **IX**, **X**, дигидро-**VII**, ацетатов **VII**, **VIII** и **IX**, 7-метоксикумарина и дигидроксантотоксина.

В. Некрасов

**32644. Удобный метод получения хлорида цианидина из (+)-катехина и (−)-эпикатехина. Гангули, Сешадри, Субраманьян** (A convenient method of preparation of cyanidin chloride from (+) catechin and (−) epicatechin. Ganguli A. K., Seshadri T. R., Subramanian P.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **A46**, № 1, 25—28 (англ.)

Из 1 *г* пентаацетата (−)-эпикатехина кипячением с N-бромсукцинимидом + $(C_6H_5COO)_2$ в $CCl_4$ получено, по-видимому, 4-бромпроизводное $C_{25}H_{23}O_{11}Br$ (**I**), выход 0,65 *г*, т. пл. 80°; с тем же выходом получено аналогичное бромпроизводное (**II**) из пентаацетата (+)-катехина. При кипячении 0,65 *г* **I** с водой + + $CH_3COONa$ + $ZnCl_2$ с последующей обработкой водн. р-ром пикриновой к-ты и 8%-ным спирт. р-ром конц. HCl (к-ты) образуется хлорид цианидина (**III**), выход 0,25 *г*; исходя из 0,65 *г* **II**, выход **III** 0,3 *г*. Из 0,25 *г* **I** обработкой одним лишь спирт. р-ром HCl (к-ты) также получен **III**, выход 0,07 *г*. При применении метода Робинсон (Robinson, Mrs., J. Chem. Soc., 1937, 1157) выход пикрата цианидина 0,45 *г* из 0,65 *г* **I**.

Д. Чернышева

**32645. Превращение флавонолов в антоцианидины. Кинг, Уайт** (The conversion of flavonols into anthocyanidins. King H. G. C., White T.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3901—**3903** (англ.)

Восстановительное ацетилирование флавонолов [Zn-пыль + $CH_3COONa$ + $(CH_3CO)_2O$, кипячение] приводит к окрашенным аморфным ацетатам невыясненной структуры (приведены возможные ф-лы), в которых число $CH_3CO$-групп на одну меньше возможного. При обработке этих восстановленных ацетатов (ВА) горячей HCl (к-той) образуются соответствующие антоцианидины (АЦ). Метод, по-видимому, является общим для получения АЦ из флавонолов с выходом до 57%. При гидролизе ВА действием KOH в водн. спирте (~20°) выход АЦ ниже. Приводятся флавонол и т-ра плавления полученного из него ВА: кверцетин (I), 80—100°; робинетин, 110°; физетин, 85—105°; кемферол, 92—100°. Приведены данные УФ-спектров I, пентаацетата I и ВА из I.

Р. Топштейн

**32646. Составные части *Casimiroa edulis* Llave *et* Lex. III. Структура казимироина. Мейзельс, Зондхеймер** (The constituents of *Casimiroa edulis* Llave *et* Lex. III. The structure of casimiroin. Meisels Alex, Sondheimer Franz), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6328—6333 (англ.)

Казимироин (**I**), изучавшийся ранее (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 71824), является 1-метил-4-метокси-7,8-метилендиоксикарбостирилом. В конц. HCl (к-те) **I** дает казимироинол (**II**) — 1-метил-4-окси-7,8-метилендиоксикарбостирил. Кипячение **I** со спирт. р-ром KOH, а также этилированием **II**, получен казимироитин (**III**), т. е. 1-метил-4-этокси-7,8-метилендиоксикарбостирил. При кипячении 2 *г* **I** с 4 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* тетрагидрофурана (7 час.) с последующей обработкой р-ра разб. $H_2SO_4$ (0°) образуется 1-метил-4-кето-7,8-метилендиокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (**IV**), выход 1,41 *г*, т. пл. 108—109° (из ацетон-гексана); в тех же условиях, но без обработки $H_2SO_4$, получен, по-видимому, 1-метил-4-метокси-7,8-метилендиокси-1,2-дигидрохинолин (**V**), кристаллич., ближе не исследован. Из насыщ. HCl-газом р-ра 0,3 *г* **IV** и 0,3 *мл* анисового альдегида в 3 *мл* ледяной уксусной к-ты через 2 дня (0°) после разбавления водой выпадает 3-анилилиден-**IV**, $C_{19}H_{17}NO_4$ (**VI**), выход 295 *мг*, т. пл. 135—138° (из $CH_2Cl_2$-$CH_3OH$). Повторной обработкой $LiAlH_4$ **IV** (0,4 *г*) превращен в 1-метил-4-окси-7,8-метилендиокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (**VII**), выход 0,32 *г*. Окислением 1 *г* **I** посредством 30%-ной $H_2O_2$ в 10%-ном р-ре NaOH (30°, 24 часа) получена 3,4-метилендиокси-N-метилантраниловая к-та (**VIII**), выход 0,37 *г*. т. пл. 180—181° (разл.; из ацетон-гексана), возгоняется при 115—130° (т-ра бани)/0,08 *мм*; метиловый эфир **VIII** (**МЭ VIII**) получен действием $CH_2N_2$, т. пл. 91° (из ацетон-гексана). Действием $CH_3COCl$ в $C_5H_5N$ МЭ **VIII** превращен в N-ацетат, $C_{12}H_{13}NO_5$ (**IX**), т. пл. 91—92° (из эф.). Из 0,2 *г* **VIII** действием $LiAlH_4$ получен 2-метиламино-3,4-метилендиоксибензиловый спирт (**X**), выход 175 *мг*, т. пл. 94—95° (из эф.-гексана). При нагревании **VIII** с $(CH_3CO)_2O$ (30 мин., 75°) образуется **II**, выход мал. Из 100 *мг* **VIII** нагреванием с Cu-порошком (200—205°, 10 мин.) получен 2,3-метилендиокси-N-метиланилин (**XI**), выход 59 *мг*, т. кип. 115—120° (т-ра бани)/0,08 *мм*, $n^{23}D$ 1,5765. Из 6-аминопиперониловой к-ты действием $(CH_3)_2SO_4$ + NaOH получают 6-метиламинопиперониловую к-ту (**XII**), т. пл. 183—184° (разл.; из $CH_3OH$); МЭ **XII**, т. пл. 122° (из ацетона-гексана). Нагреванием с Cu **XII** превращена в 3,4-метилендиокси-N-метиланилин (**XIII**), т. кип. 100—105° (т-ра бани)/0,07 *мм*, $n^{23}D$ 1,5791. Кипячением 6 *г* 3-нитропирокатехина и 15 *г* $CH_2J_2$ с р-ром 1,8 *г* Na в 50 *мл* абс. спирта (20 час., атмосфера $N_2$) получен 2,3-метилендиоксинитробензол, выход 0,94 *г*, т. пл. 118° (из $CH_3OH$), который гидрированием с Pd/C в лед. $CH_3COOH$ (16 час., 23°, 2 *ат*) превращен в 2,3-метилендиоксианилин, т. кип. 100—105° (т-ра бани)/0,09 *мм*; метилированием его получен **XI**. Приведены данные ИК- и УФ-спектров **III**, **IV**, **VII**, **VIII**, **XII**, ИК-спектров **V**, **IX** — **XI**, **XIII**, МЭ **VIII**, МЭ **XII** и УФ-спектра **VI**.

А. Краевский

**32647. Ксантогумол, новый природный халкон. Верзеле, Стокс, Фонтейн, Антенис** (Xanthohumol, a new natural chalkone. Verzele M., Stockx J., Fontijn F., Anteunis M.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 7—8, 452—475 (англ.); Experientia, 1957, **13**, № 3, 105—106 (англ.; рез. франц.)

Ксантогумол (**I**) и изоксантогумол (гумулол) (**II**), $C_{21}H_{22}O_5$, выделенные из хмеля (содержание ~0,2%), являются изомерами: **I** — халкон, **II** — флаванон. Они взаимопревращаются при щел. обработке на холоду (с 2—5%-ным р-ром NaOH **I** → **II**, с 30%-ным NaOH



16*

II → I, 5—10 мин.); II превращается в I также при кипячении с HF в $CH_3OH$ (80 час.). I, т. пл. 172° (из 50%-ного сп.); пикрат, т. пл. 107°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 185—190° (оба разлагаются при кристаллизации); моно-2,4-динитрофениловый эфир, т. пл. 200—201° (из бзл.); диметиловый эфир, т. пл. 126—127° (из водн. $CH_3OH$). При гидрировании в $CH_3OH$ с $PtO_2$ I образует тетрагидропроизводное (III), т. пл. 156—157°; ди-*n*-нитробензоат III, т. пл. 183—183,5° (из бзл.); 3,5-динитробензоат (ДНБ) III, т. пл. 219—220° (из бзл.). Дигидро-I «А» (из дигидро-II действием 20%-ного NaOH), т. пл. 200—201°, дигидро-I «Б» (из I действием Zn в $CH_3COOH$), т. пл. 145° (из водн. $CH_3OH$). II, т. пл. 198° (из водн. $CH_3COOH$), т. пл. 150—155° (гидрат, из водн. ацетона); хлоргидрат,

$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2$ — HO, HO — CO—CH=CH — OCH₃ — OH I

т. пл. 121—123°; оксим, т. пл. 193°; *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 142°; ди-*n*-нитробензоат, т. пл. 200° (из бзл.); оксим ди-ДНБ-II, т. пл. 151° (из $CH_3COOH$); монометиловый эфир, т. пл. 172—173°; диметиловый эфир, т. пл. 174—175°. При гидрировании II с $PtO_2$ образуется дигидро-II, т. пл. 178°; гидрат, т. пл. 125°. При кипячении (1 час) с 20%-ным NaOH из I (или II) образуются 1 моль *n*-$HOC_6H_4CHO$, 1 моль $CH_3COOH$ и 1 моль монометилового эфира изопентанилфлороглюцина (IV), т. пл. 54—55°; ди-ДНБ, т. пл. 157° (из бзл.-петр. эф.); дигидро-IV, т. пл. 100°; ди-ДНБ, т. пл. 174°. Приведены кривые УФ- и ИК-спектров I, II, IV и дигидро-IV. С. Давыдова

**32648. О цвете и структуре ксантогумола. Верзеле** (Oven de kleur en de structuur van het xanthohumol. Verzele M.), Meded. Vlaamse chem. verenig., 1957, 19, № 2, 25—29 (флам.)

Обсуждено строение ксантогумола (I), желтого пигмента хмеля, по данным измерений УФ-спектра в кислой и щел. среде. В последней I превращается

HO — $CH_2CH{=}C(CH_3)_2$ — $CH_3O$ — O — $C_6H_4OH$-*n* — O=C II

в изоксантогумол (II). Приводятся ф-лы I (см. пред. реф.) и II, установленные в результате описываемого исследования. Л. Песин

**32649. О глюкозидах горчичных масел. Сообщение XIV. К вопросу о структуре глюкозидов горчичных масел. Шульц, Вагнер** (Beitrag zur Struktur der Senfölglucoside. XIV. Mitt. Über Senfölglucoside (1). Schultz O.-E., Wagner W.), Arzneimittel-Forsch., 1956, 6, № 11, 647—650 (нем.; рез. англ.)

Из глюкоиберина на катионите удаляется K и образуется очень сильная к-та. Получены тетраацетаты (ТА) ряда глюкозидов горчичных масел (ГГМ), пентаацетат глюкорапиферина и гептаацетат глюкоматронaлина (I). ИК-спектры всех ацетатов близки между собой (приведены данные). Судя по спектрам, ГГМ не содержат связи >C=N—; наличие группы $—OSO_2OK$ подтверждается. Приведены кривые ИК-спектров I, ТА глюкобертероина, $CH_3OSO_2OK$ и ТА бензилтиоуретанглюкозида. При гидрировании ТА глюкозида бензилгорчичного масла со скелетным Ni ИК-спектр не изменяется. Сообщение XIII см. РЖХимБх, 1958, 11298. Л. Аксанова

**32650. Производные гетероауксина. II. Некоторые замещенные 2-метилиндолуксусные-3 кислоты. Стивенс, Ашби, Дауни** (Derivatives of heteroauxin. II. Some substituted 2-methyl-3-indoleacetic acids. Stevens Frank J., Ashby Eugene C., Downey William E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1680—1682 (англ.)

Описан синтез 5-бром-(I), 5-фенил-(II), 5-метил-(III) и 4,5-бенз-(IV) 2-метилиндолуксусных-3 к-т и их производных. Смесь 0,02 моля I, 135 *мл изо*-$C_3H_7OH$, 25 *мл* толуола и 1 *мл* $H_2SO_4$ кипятят 2 часа, отгоняют спирт, выливают на 200 *г* льда и экстрагируют эфиром (50 *мл* × 3), получают изопропиловый эфир I (V), выход 82%, т. пл. 103—103,5° (из водн. $CH_3OH$). Аналогично получают: метиловый эфир I (VI), выход 95%, т. пл. 99—100° (из водн. $CH_3OH$); этиловый эфир I (VII), выход 77%, т. кип. 198—202°/0,8 *мм*, т. пл. 83,5—84° (из эф.-петр. эф.); бутиловый эфир I (VIII), выход 82%, т. пл. 101—102° (из водн. $CH_3OH$)). Смесь 0,1 моля левулиновой к-ты (IX), 0,1 моля 4-$BrC_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$, 125 *мл изо*-$C_3H_7OH$ и 10 *мл* $H_2SO_4$ кипятят 8 час., выливают на лед, экстрагируют эфиром, затвердевший остаток после отгонки эфира промывают петр. эфиром, растворяют в спирте, разбавляют при кипении водой и охлаждают, получают V, выход 15%. Аналогично получают: VIII, выход 36%; VII, выход 25%; этиловый эфир IV (X), выход 13%, т. пл. 135—136° (из водн. сп.); этиловый эфир III (XI), выход 67%, т. кип. 201—206°/5 *мм*, т. пл. 37—38°. Р-р 11 ммолей VI в 50 *мл* $CH_3OH$, насыщ. $NH_3$ при 0°, нагревают в автоклаве 80 час. при 100° и упаривают, получают амид I, выход 67%, т. пл. 160—161° (из водн. $CH_3OH$ и $CH_3OH$). Смесь 0,091 моля 4-$C_6H_5C_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$, 0,108 моля изопропилового эфира IX, 250 *мл изо*-$C_3H_7OH$ и 20 *мл* $H_2SO_4$ кипятят 20 час. и выливают на лед, получают изопропиловый эфир II (XII), выход 64%, т. пл. 149—150° (из сп.). Аналогично получают бутиловый эфир II, выход 17%, т. пл. 76—76,5°. Смесь 98 ммолей XII, 60 *мл* $CH_3OH$ и 0,5 *мл* $H_2SO_4$ кипятят 5 час., выливают на лед, экстрагируют эфиром, вытяжку упаривают, остаток растворяют в 100 *мл* $CH_3OH$, насыщ. $NH_3$ при 0°, нагревают в автоклаве 120 час. при 100° и упаривают, получают амид II, выход 53%, т. пл. 180—181° (из сп.). Р-р 0,044 моля XII и 0,044 моля KOH в 100 *мл* $CH_3OH$ кипятят 3 часа, упаривают до 50 *мл*, добавляют 150 *мл* воды и подкисляют 6 н. HCl до pH 4, получают II, выход 64%, т. пл. 155—156° (из водн. сп.). Аналогично из X и XI получают IV, выход 80%, т. пл. 189—191° (разл.; из ацетона-хлф.), и III, выход 82%, т. пл. 177—178° (разл.; из $CH_3OH$). Р-р 0,043 моля XI в 35 *г* $C_4H_9OH$ и 0,5 *мл* $H_2SO_4$ кипятят несколько часов, получают бутиловый эфир III, выход 67%, т. кип. 163—165°/0,5 *мм*. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 23733. Ю. Волькенштейн

**32651. Изучение состава коры *Engelhardtia formosana* Hay. I. Два кристаллических вещества, выделенных из коры. Тсукамото, Томинага. II. Строение агликона B. Томинага. III. Синтез рацемического агликона B. Томинага. IV. V. Гликозиды A и B. (1) Томинага. (2) Томинага, Накада. VI. Изомеризация и изомеры энгелитина. (1) Томинага** (Tsukamoto Takeo, Tominago Toshio, Nakada Fujinori), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, 73, № 11, 1172—1175, 1175—1179, 1179—1182; 1955, 75, № 11, 1399—1404; 1956, 76, № 1, 54—55; № 12, 1385—1387 (японск.; рез. англ.)

*I*. Экстракция сухой коры 70% $C_2H_5OH$ дает 5,66—7,56% гликозида (I), т. пл. 177—180° и 0,10—0,11% гликозида, т. пл. 295—296°; гидролиз I дает L'-рамнозу и 2 аглюкона: $C_{15}H_{10}O_6$, т. пл. 276—277° (II) и т. пл. 231—232°; тетраацетат I, т. пл. 182°; триметиловый эфир II $C_{15}H_7O_3(OCH_3)_3$ (III), т. пл. 146°; моноацетат III, т. пл. 170°; тетраметиловый эфир II $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$, т. пл. 157° (получен с большим избытком $CH_2N_2$ или $(CH_3)_2SO_4$ и 30%-ным KOH при 20°).

Доказано (по т-ре плавления смешанной пробы), что II является 3,4′,5,7-тетраоксифлавоном (кемпферолом). 5,7-диокси-3,4′-диметоксифлавон с $CH_2N_2$ дает 5-окси-3,4′,7-триметоксифлавон, т. пл. 146—147°; ацетат, т. пл. 170°, дальнейшее метилирование $(CH_3)_2SO_4$ и КОН дает 3,4′5,7-тетраметоксифлавон, т. пл. 157°, идентичный с III.

*II.* В-во $C_{15}H_{12}O_6$, т. пл. 231—233° (агликон В) (**IV**) дает тетраацетат $C_{15}H_8O_6(COCH_3)_4 \cdot H_2O$, т. пл. 50°; пентаацетат $C_{15}H_7O_6(COCH_3)_5$, т. пл. 200°; монометиловый эфир $C_{15}H_{11}O_5(OCH_3)$, т. пл. 171—172°; диметиловый эфир, т. пл. 189—190°; триметиловый эфир (**V**), т. пл. 60°; тетраметиловый эфир (**VI**), т. пл. 50°, и тетрабензоат, т. пл. 130°. Окисление горячего водн. р-ра **IV** кислородом воздуха дает $C_{15}H_{10}O_6$, т. пл. 276—277°, дегидрирование **V** Pd-чернью и коричной к-той или с эквимолекулярным кол-вом щелочи в $CH_3OH$ дает 3-окси-4′-5,7-триметоксифлавон, т. пл. 145°. Спирт. р-р КОН с **VI** дает α-метоксихалкон. Следовательно **IV** является 3,4′,5,7-тетраоксифлавоном.

*III.* 2 *г* кемпферола и 17 *г* $Na_2CO_3$ в 200 *мл* кипящей воды обрабатывают 53,7 *г* 66,9%-ного $Na_2S_2O_4$, смесь нагревают 15 мин., разбавляют 250 *мл* воды, охлаждают, добавляют 200 *мл* разб. HCl (1 : 4), оставляют смесь на 4 часа, отфильтровывают осадок, фильтрат экстрагируют эфиром (3 раза по 200 *мл*), эфир упаривают, остаток растворяют в 50 *мл* горячей воды, очищают с углем, выделяют 0,2 *г* *dl*-3,4′,5,7-тетраоксифлавона (**VII**), т. пл. 231—232° (из воды). 1 *г* **IV** в 50 *мл* конц. HCl и 50 *мл* воды кипятят 15 мин., выливают в 400 *мл* воды, экстрагируют эфиром, выделяют 0,45 *г* **VII**. 2,5 *г* 2′-окси-4,4′,6′-триметокси-α-метоксихалкона (**VIII**) в 375 *мл* 95% спирта, 15 *мл* HCl (*d* 1,15) и 37 *мл* воды кипятят 6 час., удаляют спирт, добавляют 250 *мл* воды и р-р встряхивают с эфиром и эфир затем с 5%-ным NaOH, остаток из эфирного слоя обесцвечивают углем в ацетоне, добавляют петр. эфир, оставляют на 12 час. при 0°, выделяют 0,7 *г* 2,4,6-триметокси-2-(4-метоксибензил)-кумаранона (**IX**), т. пл. 127°. NaOH-слой подкисляют разб. HCl, выделяют 1,1 *г* 2-HO-аналог **IX**, т. пл. 158—159° (из сп.). 2-$CH_3COO$-аналог **IX** (**X**), т. пл. 135—136°. 0,5 *г* **X** в 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставляют на 12 час. с 2 каплями конц. $H_2SO_4$, выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт промывают разб. NaOH и водой, упаривают, остаток обрабатывают $CH_3OH$, выделяют 4,4′,6-триметокси-2-бензилиденкумаранона (**XI**), т. пл. 166—167°. Из маточного р-ра **XI** выделяют **X**. 1,0 *г* **VII** в 7 *мл* 16%-ного NaOH и 20 *мл* $CH_3OH$ выдерживают 12 час. при 0° с 2,7 *мл* 15% $H_2O_2$, добавляют 40 *мл* воды, смесь подкисляют $H_2SO_4$, фильтруют, высушивают, встряхивают с эфиром. Эфирный р-р промывают 5%-ным NaOH, упаривают, выделяют 0,17 *г* **XI**, т. пл. 166—167°. При перекристаллизации нерастворимой в эфире части получено 0,14 *г* 3-окси-4,5,7-триметоксифлавона, т. пл. 150—153° (вспенивается при 135°).

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 12740—12741. K. Kitsuta

*IV.* Найдено, что гликозиды А (**XII**) в В (**XIII**), выделенные из коры *Engelhardtia formosama*, относятся к ряду флавона (**XIV**) и флавонона (**XV**). Метилирование **XII** диазометаном и гидролиз продукта р-ции приводят к смеси 3,5-диокси-7,4′-диметокси-**XIV**, т. пл. 179—180°, и 3,5-диокси-7,4′-диметокси-**XV**, т. пл. 189—190°; при аналогичной р-ции с избытком $CH_2N_2$ получены соответственно 3-окси-5,7,4′-триметокси-**XIV**, т. пл. 145—146°, и 3-окси-5,7,4′-триметокси-**XV** (**XVI**), т. пл. 60° (неотчетливо). Высказано мнение (подтверждаемое анализом), что **XII** представляет собой смесь 3-L-рамнозидов кемпферола (**XVII**) и 3,5,7,4′-тетраокси-XV (**XVIII**), которому соответствует аглюкон (**XIX**). **XVIII**, которому присвоено название энгелитина, выделен из 70%-ного спирт. р-ра **XII** после поглощения **XVII** на угле, т. пл. 176—177° $[\alpha]^{15}D$ $-11 \pm 1°$ (сп.). При гидролизе **XIII**, т. пл. 295—296°, $[\alpha]^{13}D$ $-81,24 \pm 1,24°$ (сп.), получены L-рамноза и рацемич. **XIX**, т. пл. 231—232°. После метилирования **XIII** избытком $CH_2N_2$ и гидролиза продукта р-ции получен **XVI**. Высказано мнение, что **XIII** (которому присвоено название изоэнгелитина) является стереоизомером **XVIII**. Приведены кривые поглощения в УФ-спектре, подтверждающие флаванонoловую природу **XIII** и **XVIII**. А. Травин

*V.* Хроматографией на бумаге **XII** выделены **XVIII** и **XVII**, $C_{21}H_{20}O_{10} \cdot 2H_2O$, т. пл. 172—174°. Свойства **XVII** за исключением кристаллизационной воды, аналогичны свойствам афзелина (Acta Phytochim., 1943, 13, 99). При кристаллизации смеси **XVII** и **XVIII** получают в-во, идентичное **XII**. Таким образом **XII** представляет собой смешанные кристаллы.

*VI.* **XIII** и **XVIII** не поддаются обычному дегидрированию во флаваноидные гликозиды. Дегидрирование их можно провести по спец. методу (РЖХим, 1956, 36036) с применением $J_2$ и $CH_3COONa$. При этом образуется небольшое кол-во **XVII** из **XVIII** и из **XIII**. При нагревании с 10%-ной пиридиновой водой и холодной щелочью **XVII** остается инертным и полностью регенерируется. Однако при аналогичной обработке структурно родственного **XVIII** получают **XIII** и на хроматограмме на бумаге получают новое пятно, дающее положительную флаваноидную р-цию. При аналогичной обработке **XIII** получают **XVIII** и то же самое новое пятно на хроматограмме на бумаге.

Г. Челпанова

**32652. Фармакогностическое исследование растительного сырья, содержащего кумарины и их производные. I. Фурокумарины из видов *Heracleum* в Японии. II. Об ацилкумарине, недавно выделенном из японских видов *Angelica*. Фудзита, Фуруя** (Fujita Mitiliti, Furuya Tsutomu), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 5, 535—537, 538—542 (японск.; рез. англ.)

*I.* Из эфирного экстракта корней *Heracleum lanatum* Michaux var. *nipponicum* (Kitag.) Hara, полученного во время цветения, выделили пимпинеллин (**I**), изопимпинеллин (**II**), изобергаптен (**III**) и сфондин (**IV**). 1 *кг* корней экстрагируют петр. эфиром, получают экстракт и остаток (А). Экстракт фильтруют, осадок (Б) экстрагируют $C_6H_6$, получают растворимую и нерастворимую в $C_6H_6$ фракции; из первой выделяют 0,8 *г* **I**, из второй 0,25 *г* **II**; упаривают фильтрат и получают 0,2 *г* **IV**. А экстрагируют эфиром. Получают 0,4 *г* **IV**, 0,2 *г* **I** и 0,05 *г* **II**. Фильтрат после отделения Б упаривают и экстрагируют $C_6H_6$. Из растворимой фракции выделяют 2 *г* **I**, а из нерастворимой фракции 1,2 *г* **III**. Бергаптен и умбеллиферон (**V**) разделяют с помощью хроматографии на бумаге. Однако эти фурокумарины не были обнаружены в листьях. Зрелые плоды дают 3 в-ва, исключая **III**, **IV** и **V**. Сфондилин, описанный ранее (Späth, Simon, Monatsh. Chemie, 1936, 67, 344), как компонент *H. Sphondylium*, не обнаружен. УФ-спектры этих фурокумаринов дают $\lambda_{макс} \sim$ 250 и 308 *мμ*.

*II.* Из эфирного экстракта корней *Angelica schishiudo* Koidz. выделен новый кумарин, ангеликон $C_{16}H_{16}O_5$ (**VI**), т. пл. 130°; семикарбазон, т. пл. 177° (разл.); гидразон гидразида ангеликоновой к-ты (продукта разложения лактонного цикла **VI**), т. пл. 212—213°; «трибромид» **VI**, $C_{16}H_{15}O_5Br_3$, т. пл. 193° (разл.). При действии 30%-ного КОН **VI** образует ацетон и ацетил-5,7-диметоксикумарин; при щел. расщеплении — флороглюцин и с конц. $H_2SO_4$ — 5,7-диметоксикумарин (**VII**). Дигидро-VI, т. пл. 152°, под действием конц. $H_2SO_4$ образует **VII** и изовалериановую

к-ту. I и продукты щел. распада дают отрицательные р-ции Эмерсона и Джибса, что свидетельствует о наличии боковой цепи в положении 6. На основании сказанного авторы полагают, что VI представляет собой 5,7-диметокси-6-(3,3-диметилакрилоил)-кумарин. Содержание VI в родственных растениях определяли с помощью хроматографии на бумаге. Из других исследованных видов *Angelica* VI найден лишь в *A. ursina* (Rupr.) Maxim. Л. Михельсон

**32653. Строение кордицеповой кислоты из** ***Cordyceps sinensis*** (Berkeley) Saccardo. **Чаттерджи, Сринивасан, Маити** (*Cordyceps sinensis* (Berkeley) Saccardo: structure of cordycepic acid. Chatterjee R., Srinivasan K. S., Maiti P. C.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 2, 114—118 (англ.)

Приводится ботанич. характеристика гриба *C. sinensis*, паразитирующего на гусеницах некоторых мотыльков и применяемого в китайской медицине. Из гриба, обезжиренного петр. эфиром, извлекают 95%-ным спиртом изомер хинной к-ты 1,3,4,5-тетраоксициклогексанкарбоновую к-ту или кордицеповую к-ту (I), выход 7%, т. пл. 168°, $[\alpha]^{26}D$ +6,8° (вода). Тетраацетат I, т. пл. 126° (из водн. сп.), $[\alpha]^{26}D$ +29,5° (сп.); тетрабензоат I, т. пл. 151° (моногидрат, из смеси хлф.-сп.-вода). Лактон или эфиры I получить не удалось. В смесь I с ацетоном вводят сухой HCl-газ до растворения I, получают ацетонилпроизводное I, $C_{11}H_{18}O_6$ (II), т. пл. 56° (из петр. эф.), которое легко взаимодействует с $CH_2N_2$, образуя ацетонилпроизводное метилового эфира I, т. пл. 132° (из бзл.). По-видимому, HO-группы молекулы I при $C_{(3)}$, $C_{(4)}$ и $C_{(5)}$ находятся в *транс*-положении по отношению к COOH-группе. В. Некрасов

**32654. Обнаружение CHO-группы в порфирине. Николаус, Мангони** (Riconoscimento del gruppo — CHO nelle porfirine. Nicolaus Rodolfo Alessandro, Mangoni Lorenzo), Ricerca scient., 1957, 27, № 6, 1865—1867 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Предложен микрометод обнаружения CHO-групп в порфирине, основанный на схеме превращений: —CHO → —CH=NOH → —CN. Пример: 50 *мг* диформилдейтеропорфирина «IX» обрабатывают в пиридине избытком $NH_2OH \cdot HCl + Na_2CO_3$, к реакционной смеси добавляют $(CH_3CO)_2O$ и окисляют полученный нитрил (без очистки) с помощью $KMnO_4$; смесь продуктов окисления подвергают хроматографии на бумаге и идентифицируют 3-метил-4-цианпирролдикарбоновую-2,5 к-ту (I), $R_f$ 0,74 (бутанол-$CH_3COOH$-вода, 4 : 1 : 5), 0,53 (спирт-33%-ной $NH_4OH$-вода, 20 : 1 : 4). Синтез I: 2-карбэтокси-3,5-диметил-4-цианпиррол действием $SO_2Cl_2$ и $Br_2$ в $CH_3COOH$ превращают в 2-карбэтокси-3-метил-4-цианпирролкарбоновую-5 к-ту, т. пл. 262—263° (разл.); омылением ее щелочью получена I, т. пл. 264—265° (разл.; из $CH_3OH$). Диметиловый эфир I (с $CH_2N_2$), т. пл. 135—137° (из лигр.). Ср. РЖХим, 1958, 28770. Л. Песин

**32655. О красящих веществах ягод черной бузины. Рейхель, Штро, Рейхвальд** (Über die Farbstoffe der schwarzen Holunderbeere. Reichel Ludwig, Stroh Hans-Hartwig, Reichwald Werner), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 17, 468 (нем.)

Хроматографией на бумаге показано, что в ягодах черной бузины (*Sambucus nigra*) содержится 4 красящих в-ва. Разделение производилось на колонке из целлюлозы, проявление 0,25%-ной HCOOH, очистка — через Pb-соли; продукты через пикраты переводились в хлориды. Выделены: 1) хризантемин (I); пикрат, т. пл. 168—170° (разл.), 2) в-во, названное самбуцинианином (III); пикрат, т. пл. 179° (разл.); хлорид II кристаллизуется с 4 молекулами воды; частичный гидролиз II конц. HCl (к-той) (**~20°, 3 часа**) привел к I и ксилозе; при полном гидролизе к-той или эмульсином получены цианидин, глюкоза и ксилоза. При гидролизе метилированного II получают в-во, идентичное продукту гидролиза метилированного I; отсюда следует, что II является β-3-цианидинпримверозидом (ср. Kar-Ter P., Widmer R., Helv. chim. acta, 1927, 10, 80). В. Векслер

**32656. К изучению *d*-галлокатехина. Майер, Бауни** (Zur Kenntnis des d-Gallocatechins. Mayer Walter, Bauni Günther), Liebigs Ann. Chem., 1958, 611, № 1—3, 264—268 (нем.)

Из ацетонового экстракта свежей коры *Quercus sessiliflora* и *Castanea vesca* хроматографированием из эфира на влажном $SiO_2$-геле (РЖХим, 1957, 62585), кроме *d*-катехина, выделен *d*-галлокатехин (5'-окси-*d*-катехин) $C_{15}H_{14}O_7$ (I); дигидрат, выход 0,05%, т. пл. 185—188° (из воды); безводный, т-ра плавления та же, $[\alpha]^{20}D$ +14,6° (в ацетоне-воде, 1 : 1), 0° (в сп.); гексаацетат I, т. пл. 141—143° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +31,0° (в ацетоне), +38,7° (в $C_2H_2Cl_4$), $[\alpha]^{20}$ 578 + 41,2 (в $C_2H_2Cl_4$); пентаметиловый эфир I (с $CH_2N_2$), т. пл. 160—162° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D$ —3° (в ацетоне), —12,7° (в $C_2H_2Cl_4$), $[\alpha]^{20}$ 578 —13,6° (в $C_2H_2Cl_4$). Приведены данные УФ-спектров I, эпигаллокатехина и их гексаацетатов. Ю. Волькенштейн

**32657. О фенольном основании из** ***Coptis japonica*. Тани, Такао** (Tani Chiaki, Takao Narao), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 805—806 (японск.; рез. англ.)

Гидрирование фенольного основания (I), выделенного из *Coptis japonica*, дало тетрагидроятроррицин, т. пл. 213—214°, не идентичный тетрагидроколумбамину, т. пл. 220°. На основании этого для I принято строение ятроррицина, а не колумбамина, как считалось ранее (J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1926, 46, 299). Помимо I выделены незначительные кол-ва другого фенольного основания, продукт восстановления которого имеет т. пл. 272°. Л. Яновская

---

**32658 К. Химия антибиотиков. Цой Сам Ер.** АН КНДР. 1955, 270 стр. 80 вон. Синкан госе 1955, № 6, 27 (кор.)

**32659 Д. Исследование алкалоидов типа фагаринов в** ***Rutacées africaines*. Палмер** (Recherches sur quelques *Rutacées africaines* à alcaloides du genre Fagara. Palmer Keith Henry. Thèse, doct. Univ. Paris, Fac. pharmac. Paris, GOTSCHO, 1956, 95 p., ill.) (франц.)

**32660 Д. Обмен ацил- и гликозилперхлоратов с производными сахаров. Фабер** (Umsetzungen von Acyl- und Glykosylperchloraten mit Zuckerderivaten. Faber Gerhard. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1957, 46 S.) (нем.)

**32661 Д. Перегруппировки глюкозеенов и глюкалей. Иммель** (Umlagerungsreaktionen von Glykoseenen und Glykalen. Immel Günther. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956, 75 S., ill.) (нем.)

---

**См. также:** Углеводы и родств. соед. 31466, 34127; 12223Бх. Терпены 33596, 33598, 33599; 12423Бх. Алкалоиды 11889Бх. Витамины 33590, 33602; 12049Бх. Антибиотики 12284—12286Бх; 12381Бх. Аминокислоты и белки 33591, 33592; 11815Бх, 11816Бх, 11833Бх, 11898Бх, 11901Бх, 11906Бх. Др. природн. в-ва 31445; 12428Бх, 12435Бх, 12436Бх, 12550—12552Бх.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ

Рефераты 32662—33398 № 10 25 мая 1958 г.

# III

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
## (Часть 1)

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

32662. **Сотрудничество между социалистическими странами в области развития химической промышленности. Флореску** (Colaborarea dintre țarile socialiste în domeniul dezvoltării industriei chimice. Florescu M.), Probl. econ. (Romîn.), 1957, **10**, № 6, 3–17, 179 (рум.; рез. русск., франц.)

32663. **Пути снижения себестоимости продукции в химической промышленности РНР. Опришан** (Căile reducerii cheltuielilor de materiale în industria chimică. Oprişan Em.), Probl. econ. (Romîn.), 1957, **10**, № 9, 51—65, 153—154 (рум.; рез. русск., франц.)

32664. **Основные условия дальнейшего развития химической промышленности [Югославия]. Гайич** (Primarni uslovi za dalji razvoj hemiske industrije. Gajić Stevan), Tehnika, 1957, **12**, № 2, Hem. ind., 11, № 2, 27—28 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Отмечается недостаток специалистов-химиков и в связи с этим необходимость быстрого развития хим. вузов. В. Елинек

32665. **Реконструкция химической промышленности НР Сербии. Гайич** (Rekonstrukcija hemiske industrije NR Srbije. Gajić Stevan), Tehnika, 1957, **12**, № 7, Hem. ind., **11**, № 7, 107—110 (сербо-хорв.; рез. русск.)

32666. **Будущее [европейской] химической промышленности. Орсони** (L'industria chimica e l'avvenire. Orsoni Bartolomeo), Chimica e industria, 1957, 39, № 10, 841—848 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

32667. **Химическая промышленность Италии в 1956 году. Моранди** (Die italienische chemische Industrie im Jahre 1956. Morandi Luigi), Chem.-Ztg, 1957, 81, № 24, 839—842 (нем.)

32668. **Химия и химическая промышленность в Канаде. Смит** (Chemistry and the chemical industry in Canada. Smith H. Greville), Chem. in Canada, 1957, 9, № 11, 58, 60, 62; Chemistry and Industry, 1957, № 48, 1552—1556 (англ.)

Исторический обзор. Н. Ширяева

32669. **Уравнение связи между результатами химического анализа исходного сырья и получаемого продукта. Мазель М. И., Ерноленко Н. Ф.**, Докл. АН БССР, 1957, **1**, № 2, 57—60

---

См. также: Материалы майского Пленума ЦК КПСС 31307, 31308. Применение радиоизотопов 31620, 31621

### ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

32670. **Системы зернистый материал — жидкость. 2. Свойства псевдоожиженных систем, их перемещение и разделение. Ито**, Кагаку когё, Chem. Ind (Japan), 1957, 8, № 2, 63—67 (японск.)

32671. **Исследование многоступенчатого каталитического процесса при перекрестном токе в системах газ — жидкость и жидкость — жидкость. III. Коэффициент расхода в поле действия центробежных сил. Йосида, Такамацу, Такахаси, Сига, Сёдзи, Тацута**, Кёто дайгаку когаку кэнкюдзё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1956, **10**, 30 (японск.)

Исследовано влияние отношения толщины стенки к диаметру отверстия на коэф. расхода при истечении жидкости из вращающегося цилиндрич. сосуда. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 68003. М. Гусев

32672. **Учет влияния неизотермичности потока при ламинарном течении капельных жидкостей в трубах. Сидоров Э. А.**, Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 2, 327—330

Изменение физ. свойств жидкостей с т-рой является одной из причин расхождения теоретич. и опытных данных по распределению скоростей и т-р при ламинарном течении жидкостей в трубах. Дано решение методом последовательных приближений ур-ний движения и теплообмена в пограничном слое цилиндрич. труб при ламинарном течении в трубах капельных жидкостей с учетом изменения их вязкости при изменении т-ры. Получены ур-ние для скорости потока при неизотермич. движении в трубе и ур-ние, определяющее среднее значение потока тепла через единицу поверхности стенок трубы на определенном участке длины от входа. И. Слободяник

32673. **Новые пути улучшения работы механических пылеуловителей. II. Зольбах** (Neue Wege zur Verbesserung der mechanischen Staubabscheidung II. Solbach Werner), Tonind.-Ztg., 1956, **80**, № 17—18, 298—303 (нем.)

Сообщение I см. РЖХим, 1957, 70650.

32674. **Сепаратор. Мацуяма**, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1956, **1**, № 4, 52—54 (японск.)

Описан сепаратор, предназначенный для классификации твердых частиц аэрозолей размером менее 100 меш. Основной частью сепаратора является верти-

кальный цилиндрич. ротор с узкими продольными щелями, при вращении которого более крупные частицы аэрозоля отбрасываются из потока газа центробежной силой к стенкам аппарата, а более мелкие — проникают вместе с потоком газа сквозь щели внутрь ротора и удаляются из него. М. Гусев

32675. **Электрофильтры «котрель» для очистки газов от капель серной кислоты. Фурукава, Комёдзи,** Сангё кикай, 1957, № 78, 22—29 (японск.)

32676. **Гидродинамические способы разделения неоднородных систем. 1. Ито,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 3, 64—67 (японск.)

Дана краткая характеристика различных гидродинамич. способов разделения. Рассмотрены процессы разделения под действием гравитационных и центробежных сил. М. Гусев

32677. **Агрегация суспензий полиэлектролитами. Кузькин С. Ф., Небера В. П.,** Бюл. цветн. металлургии, 1957, № 13, 10—14

Рассмотрено влияние небольших добавок поверхностно-активных в-в на скорость осаждения при хим. обогащении руд редких и радиоактивных металлов. Увеличение скорости осаждения при добавлении поверхностно-активных в-в, являющихся электролитами, объяснено уменьшением толщины двойного электрич. слоя на поверхности частиц под действием электролита и связанной с этим коагуляцией частиц. Приведены сравнительные таблицы скоростей осаждения при добавлении карбоксиметилцеллюлозы, поливинилового спирта, полиальгината натрия, хлорного железа и сепарана 2610. Отмечено, что наиболее эффективными в-вами оказались обработанные определенным образом полимеры некоторых соединений — полиэлектролиты, особенно сепаран 2610. Т. Малиновская

32678. **Эффективность классификации в двухступенчатой гидроциклонной установке. Йосиока, Хотта, Мидзутани** (Yoshioka Naoya, Hotta Yutaka, Mizutani Tsutomu), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 1, 32—37 (японск.; рез. англ.)

Проведено исследование работы гидроциклонов (ГЦ) с целью повышения их эффективности. Предлагается установить три ГЦ. При этом поступающая на классификацию суспензия подается в ГЦ первой ступени, который непосредственно соединен с двумя ГЦ второй ступени. ГЦ второй ступени присоединены к трубопроводам, отводящим продукты классификации из ГЦ первой ступени. Такое объединение ГЦ дает возможность получать 2 или 3 фракции, при этом эффективность классификации повышается на 11—19% по сравнению с классификацией в одном ГЦ. Ю. Скорецкий

32679. **Метод определения фильтрационных констант при фильтровании с образованием осадка. Сэвяну, Ибэнеску, Тудосе** (Metodă pentru stabilirea comportării unei suspensii cu precipitat mult in filtrare. Săveanu Teodor, Ibănescu I., Tudose Radu), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1956, **2**, № 3—4, 129—138 (рум.; рез. русск., франц.)

32680. **Определение постоянных при непрерывном фильтровании на вращающихся вакуум-фильтрах. Сато, Ямадзаки,** Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 6, 391—393 (японск.)

Отмечено, что значения уд. сопротивления осадка $r_w$, определяемые при помощи лабор. листового фильтра, соответствуют практич. данным, полученным на вращающихся вакуум-фильтрах. Указано, что для определения сопротивления фильтровальной ткани с оставшимся на ней слоем осадка $b_w$ целесообразно проводить опыты непосредственно на вращающемся вакуум-фильтре. Описан способ графич. определения величин $r_w$ и $b_w$ при постоянных числе оборотов барабана, разности давлений, т-ре и конц-ии суспензии. Приведен график зависимости производительности вращающегося вакуум-фильтра от числа его оборотов в 1 мин. М. Гусев

32681. **Вакуум-фильтры непрерывного действия. Тамура,** Сангё кикай, 1957, **7**, № 82, 12—15 (японск.)

32682. **Фильтры Свитланда. Корни,** Сангё кикай, 1957, **7**, № 82, 28—31 (японск.)

32683. **Конструкция и характеристика листовых вращающихся фильтров (автофильтров). Исии,** Сангё кикай, 1957, **7**, № 82, 32—33 (японск.)

32684. **Листовые фильтры SY, работающие под давлением.—,** Сангё кикай, 1957, **7**, № 82, 34—36 (японск.)

32685. **Барабанные вакуум-фильтры. Като,** Сангё кикай, 1957, **7**, № 82, 37—39 (японск.)

32686. **Фильтры со слоем вспомогательного фильтрующего вещества. Цуцуми,** Сангё кикай, 1957, **7**, № 82, 40—42 (японск.)

32687. **Ленточные фильтры. Асидзава,** Сангё кикай, 1957, **7**, № 82, 43—46 (японск.)

32688. **Выбор насосов для жидких металлов. Хаммитт** (Considerations for selection of liquid metal pumps. Hammitt F. G.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 5, 249—253 (англ.)

Рассмотрена возможность снижения веса и стоимости насосов для перекачивания жидких металлов, применяемых на атомных электростанциях. Показаны преимущества быстроходных центробежных насосов, заключающиеся в том, что с увеличением числа оборотов насоса при постоянной производительности вес его и стоимость понижаются обратно пропорционально квадрату числа оборотов. Естественным пределом увеличения числа оборотов насоса служит наступление явления кавитации и эрозии лопаток при определенной скорости вращения рабочего колеса. При проектировании насосов для перекачивания жидких металлов максим. число оборотов принимают в соответствии с ур-нием $S = N\sqrt{Q}/H^{3/4}$, где $S$ — уд. скорость всасывания, $H$ — высота всасывания в *м* перекачиваемой жидкости, $N$ — число оборотов в 1 мин., $Q$ — производительность насоса в *л/мин.* $S$ принимается равной 28 500. Ур-ние не учитывает свойств перекачиваемой жидкости и дает заниженное число оборотов насоса, что приводит к излишнему увеличению их веса и стоимости. Отмечено, что в ряде случаев даже при величинах $S$ более 57 000 явления кавитации не наблюдалось. Делается вывод о необходимости проведения исследования по изучению явления кавитации при перекачивании жидких металлов, что позволит выпускать более быстроходные насосы. В. Реутский

32689. **Вихревые насосы для химической промышленности. Кадзивара,** Эндзин то сангё кикай, Engine and Industr. Machine, 1957, **3**, № 8, 91—98 (японск.)

32690. **Новый насос «аэрпомпа» для перемещения кислот и корродирующих жидкостей.—** («Aerpompa». Nuovo dispositivo per il movimento di acidi e liquidi corrosivi.—), Ingegneria chim., 1957, **6**, № 5, 23—25 (итал.)

32691. **Особенности работы насосов при параллельном включении. Лашо** (Problèmes posés par la marche des pompes en parallèle. Lachaux Y. de), Chaleur et ind., 1957, **38**, № 387, 251—264 (франц.)

32692. **Политропическое сжатие смесей воздуха и водяных паров. Шрёдер** (Die polytrope Verdichtung von Luft-Wasserdampf-Gemischen. Schröder Hans Joachim), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1958, **10**, № 1, 12—17 (нем.; рез. англ., франц.)

32693. **Получение вакуума и его применение в химической промышленности. Бахман** (La production

du vide et son emploi dans l'industrie chimique. Brachman Pierre), Indicateur industr., 1957, 38, № 668, 1, 3, 5 (франц.)

32694. **Эффективные теплопроводности гранулированных материалов. Кимура,** (Kimura Makato), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 8, 472—480 (японск.; рез. англ.)

Изучена эффективная теплопроводность (ЭТ) гранулированных материалов (дробленый уголь, кальцит, кварцит, свинцовая дробь, нафталин) и их смесей в жидкостях (вода, этиловый спирт, р-р KCl, ртуть) и газах (воздух, $H_2$, $CO_2$). Получено теоретич. ур-ние $\lambda_e / \lambda_f = (1 - c) / [1 - d) (\lambda_f / \lambda_s) + 1(1/d + h_r \cdot d_p / \lambda_f)] + c(1 + h_r \cdot d_p / \lambda_s)$, где $\lambda_e$ — ЭТ слоя гранулированного материала, *ккал / м час град*; $\lambda_s$ — теплопроводность гранулированного материала в отсутствие среды, *ккал / м час град*; $\lambda_f$ — теплопроводность среды, *ккал / м час град*; $c = 1 - \varepsilon^{1,3}$; $\varepsilon$ — доля пустот; $d_p$ — диаметр гранул, *м*; $h_r$ — коэф. теплоотдачи излучением, *ккал/м² час град*; $d$ — константа, изменяющаяся в зависимости от $\varepsilon$ и $\lambda_f / \lambda_s$. А. Каган

32695. **Эффективная теплопроводность слоя насадки. Кунии,** Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 10, 564—566 (японск.)

Даны сведения о влиянии т-ры на эффективную теплопроводность слоев, состоящих из стеклянных, фарфоровых и металлич. шариков, а также гранул катализатора, при наличии и отсутствии взаимного перемещения твердых частиц. М. Гусев

32696. **Свободная тепловая конвекция ртути в замкнутых круглых трубах. Смирнов А. Г.,** Ж. техн. физики, 1957, 27, № 10, 2373—2380

Исследована свободная тепловая конвекция ртути в замкнутых стеклянных трубах, установленных вертикально или наклонно, при стационарных тепловых режимах. Установка состояла из запаянной с обоих концов стеклянной трубы (Т), заполненной ртутью; в нижней части Т размещался электронагреватель, в верхней — холодильник. Гидродинамич. изменения режимов фиксировались методом регистрации т-р с помощью термопар, расположенных по длине Т несколькими ярусами. Установлено, что при постоянной тепловой нагрузке характер гидродинамич. режима определяется величиной температурного градиента и критерием Релея Ra. При наклонах трубы 10 и 30° получены 3 участка с различным распределением т-ры: 1-й (примыкающий к нагревателю) и 2-й (примыкающий к холодильнику) с экспоненциальным изменением т-ры и 3-й (средний) с линейным изменением. 1-му участку соответствует турбулентная конвекция, среднему — ламинарная (крит. режим) и 2-му — мол. теплопроводность. Р. Артым

32697. **Теплоотдача к турбулентному потоку жидкого металла, движущегося по каналу некруглого сечения. Хартнетт, Эрвин** (Nusselt values for estimating turbulent liquid metal heat transfer in noncircular ducts. Hartnett James P., Irvine Thomas F., Jr), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 3, 313—317 (англ.)

Предложен метод расчета теплоотдачи, основанный на применении ур-ния $Nu = (2/3)\ Nu_s + 0{,}015\ Pe^{0,8}$, слагаемые правой части которого соответственно характеризуют передачу тепла мол. теплопроводностью и турбулентным перемешиванием. Значения Nu определены в результате решения при заданных граничных условиях (ГУ) ур-ния энергии для потока с постоянным значением скорости по всему сечению канала. Приведены результаты решения для 3 видов ГУ и различных каналов — прямоугольного, щелевидного, треугольного, клинообразного, эллипсоидального. Для случая кольцевой щели теоретич. значения Nu сопоставлены с эксперим. данными и показано их соответствие в пределах 20%. Г. Артым

32698. **Теплоотдача к турбулентному потоку свинцово-висмутовой смеси, движущейся в кольцевом канале. Сибан, Кейси** (Heat transfer to lead-bismuth in turbulent flow in an annulus. Seban R. A., Casey D. F.), Trans. ASME, 1957, 79, № 7, 1514—1516. Discuss., 1517—1518 (англ.)

Исследована теплоотдача (Т) от нагреваемой трубы из нержавеющей стали к турбулентному потоку расплавленной эвтектич. смеси Pb-Bi, движущейся внутри трубы или по кольцевым каналам, образованным нагреваемой трубой и размещенным внутри нее металлич. стержнем с отношением диам. 1,3 и 1,7. Тепловая нагрузка была постоянной, т-ра стенки трубы измерялась термопарами; т-ра жидкости по длине трубы изменялась линейно. Критерий Pe изменялся в пределах 400—1600. Эксперим. значения коэф. Т для расплавленной смеси Pb-Bi оказались ниже теоретич., полученных на основе предположения о равенстве коэф. турбулентного обмена тепла и кол-ва движения. Не обнаружено влияния на Т величины отношения диаметров. Хорошее совпадение теоретич. и эксперим. данных для смеси Pb-Bi имеет место при отношении коэф. турбулентного обмена, меньшим 1; в этом случае теория теплообмена, развитая применительно к движению жидких металлов по трубам, может быть распространена и на кольцевые каналы. Р. Артым

32699. **О коэффициенте теплоотдачи нитрит-нитратного сплава в условиях турбулентного режима. Дудикова Е. П.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 448—451

Исследована теплоотдача от горячей стенки к нитрит-нитратному сплаву (ННС) (53% $KNO_3$, 40% $NaNO_2$, 7% $NaNO_3$) в условиях интенсивного турбулентного режима в системе с принудительной циркуляцией ННС. Опытным участком служил горизонтальный толстостенный цилиндр внутренним диам. 10 *мм*, длиной 114 *мм*, нагреваемый снаружи электронагревателем. Опыты выполнены в интервале тепловых нагрузок 129 000—1 180 000 *ккал/м² час* и т-р 190—500°. Т-ры стенок цилиндра и ННС измерялись термопарами. Физ. свойства взяты для средних т-р опыта. Данные представлены зависимостью $Nu = 0{,}024\ Re^{0,8} \cdot Pr^{0,37}$, действительной для $Re = 8{,}10^3 \div 8{,}10^4$ и $Pr = 29{,}3 \div 7{,}02$. А. Каган

32700. **Теплоотдача к двухфазному потоку воздуха и воды в вертикальной трубе. Асакава, Като** (Asakawa Bunzo, Kato Yasuo), Яманаси дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Yamanashi Univ., 1957, № 8, 43—49 (японск.; рез. англ.)

Исследована теплоотдача к двухфазному потоку воздуха и воды в вертикальной медной трубке диам. 25 *мм* на участке длиной 300 *мм* при скоростях воды 0,61—20,4 *см/сек* и воздуха 0—15 *м/сек*. Коэф. теплоотдачи $h$ могут быть определены на основании критериальных ур-ний: а) для пузырькового режима течения ($u_m < 15$ *см/сек*): $(hd / k) = 0{,}015 (c_p \mu_f \sqrt{}\ k)^{1/3} (d^3 \rho^2 g / \mu_f^2)^{1/3} \times (u_l^2 / gd)^{0,07} u_m^{0,22}$; б) для «поршневого» режима ($15 < u_m < 300$ *см/сек*): $(hd / k) = 0{,}027 (c_p \mu_f / k)^{1/3} \times (d^3 \rho^2 g / \mu_f^2)^{1/3} (u_l^2 / gd)^{0,07}$, где $d$ — внутренний диаметр трубок: $k$ — теплопроводность жидкости (Ж); $c_p$ — теплоемкость Ж; $\mu_f$ — вязкость Ж; $\rho$ — уд. вес Ж; $g$ — ускорение силы тяжести; $u_l$ — фиктивная скорость Ж, отнесенная к сечению пустой трубы; $u_m$ — средняя фиктивная скорость газа, отнесенная к сечению пустой трубы. Ю. Петровский

**32701. Теплоотдача между вертикальной трубкой и воздушно-жидкостной смесью. Като** (Kato Yasuo), Яманаси дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Yamanashi Univ., 1957, № 8, 31—36 (японск.; рез. англ.)

Эксперим. исследована теплоотдача от стенки к воздушно-жидкостной смеси, образующейся при продувании жидкости (вода, толуол, *н*-бутиловый спирт), размещенной в трубках с внутренним диам. $d = 0{,}025 \div 0{,}115$ *м*, воздухом со скоростью 1—150 *см/сек*. В области интенсивной турбулентности при скоростях воздуха 15—150 *см/сек* опытные данные описываются эмпирич. ур-нием $\alpha d/\lambda = 0{,}47(d^3\varrho^2 g/\mu^2)^{0{,}31} \cdot (C_p\mu/\lambda)^{1/3}$, где $\alpha$ — коэф. теплоотдачи, отнесенный к эффективной поверхности нагревания, *ккал/м² час град*; $\lambda$ — коэф. теплопроводности жидкости, *ккал/м час град*; $\varrho$, $C_p$ и $\mu$ — уд. вес, *кг/м³*, теплоемкость, *ккал/кг град*, и вязкость жидкости, *кг/м час*; $g$ — гравитационная постоянная, *м/сек²*. А. Ровинский

**32702. Теплоотдача при конденсации паров индивидуальных органических жидкостей и их бинарных смесей. Пресберг, Тодд** (Heat transfer coefficients for condensing organic vapors of pure components and binary mixtures. Pressburg Bernard S., Todd James B.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3**, № 3, 348—352 (англ.)

Исследована теплоотдача при конденсации паров бензола, толуола, ацетона, метанола, этанола, *н*-пропанола, изопропанола и их бинарных смесей на поверхности медного горизонтального стержня диам. 100 *мм* и длиной 900 *мм* при атмосферном давлении. Для индивидуальных жидкостей значения коэф. теплоотдачи $h$ (*ккал/м² час град*) удовлетворительно согласуются с теорией Нуссельта и выражаются ур-нием: $h/\Phi = 1{,}51\,\mathrm{Re}^{0{,}333}$, где $\Phi = (k^3\varrho^2 g/\mu^2)^{0{,}333}$, $k$ — коэф. теплопроводности конденсата (*ккал/м час град*); $\varrho$ — уд. вес конденсата, *кг/м³*; $g$ — ускорение силы тяжести, *м/час²*; $\mu$ — вязкость конденсата, *кг/м час*. Для паров бинарных смесей значения $h$ располагаются между соответствующими значениями $h$ для отдельных компонентов. Установлено, что $h$ смеси при $\Delta t = \mathrm{const}$ изменяется линейно с составом. Р. Артым

**32703. Капельная конденсация. 1—3. Эдами**, Кикай-но кэнкю, Sci. Mach., 1957, 9, № 8, 921—926; № 9, 1057—1060; № 10, 1179—1183 (японск.)

Исследован процесс капельной конденсации водяного пара на плоских металлич. поверхностях, покрытых слоем несмачиваемого водой в-ва, в зависимости от тепловой нагрузки, скорости и давления конденсирующегося пара. М. Гусев

**32704. Теплоотдача при кипении. Татибана**, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 2, 101—106 (японск.)

Приведены эксперим. данные по пузырьковому и пленочному кипению жидкостей, а также по кипению жидкостей, движущихся внутри трубок. М. Гусев

**32705. Теплообмен при кипении водоаммиачного раствора. Филаткин В.**, Холодильн. техника, 1957, № 4, 23—29

Исследована теплоотдача при кипении воды, аммиака и их р-ров в большом объеме на горизонтальной стальной трубке диам. 28 *мм* и длиной 450 *мм* при давлении $P - 5 \div 14$ *ата*. Нагревание трубки осуществлялось размещенным внутри нее электрич. нагревателем. Тепловая нагрузка $q$ изменялась в пределах $(1 \div 25) \cdot 10^3$ *ккал/м² час*. Т-ры стенки трубы, жидкости и пара определялись копель-хромелевыми термопарами. Переход от естественной конвекции к пузырьковому кипению (ПК) происходил при $q = 5000$ *ккал/м²час*. Значения коэф. теплоотдачи $\alpha$ отображаются ур-ниями вида: $\alpha = Aq^n$, где $A$ и $n$ — константы. Значения $\alpha$ для водоаммиачных р-ров ниже, чем $\alpha$ для чистых жидкостей, и проходят через минимум в области конц-ий аммиака $\xi = 0{,}2 \div 0{,}41\%$. Уменьшение $\alpha$ для р-ров объясняется перестройкой пограничного слоя у поверхности нагревания, связанной с обеднением жидкости в пограничном слое легколетучим компонентом и повышением ее т-ры. Приведены расчетные ур-ния и номограмма, позволяющие определить $\alpha$ в зависимости от $q$, $P$ и $\xi$. Р. Артым

**32706. Исследование образования пены в процессе теплопередачи при пузырьковом кипении. 1. Хирано, Нисикава** (Hirano Fujio, Nishikawa Kaneyasu), Кюсю дайгаку когаку, Technol. Repts Kyushu Univ., 1957, **30**, № 1, 34—37 (японск.)

**32707. Конвективный теплообмен при плавлении и затвердевании гомогенной среды. (Теоретическое решение для пластины). Ткачев А. Г.**, Докл. от СССР 9-му Междунар. конгрессу холода. М. Госторгиздат, 1957, 91—98

Дано теоретич. решение задачи для случая, когда тепло передается через пластину. Предполагалось, что при плавлении образующаяся жидкость с постоянной скоростью поступает в пограничный слой, при затвердевании жидкость из пограничного слоя с постоянной скоростью переходит в твердую фазу. Показано влияние процессов плавления и затвердевания, а также физ. свойств жидкости на величину коэф. теплоотдачи при свободном и вынужденном движении жидкости. Полученные теоретич. закономерности подтверждены опытами по плавлению льда в воде, твердого этиленгликоля в жидком и по затвердеванию воды. Р. Артым

**32708. Применение аминов для интенсификации теплоотдачи. Филден** (Filming amines as an aid to heat transfer. Fielden T. B.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 12, 463—464 (англ.)

Рассмотрено применение аминов в пром-сти для интенсификации теплообмена и для устранения коррозии. Применение основано на свойстве аминов образовывать на металлич. поверхности ориентированную мономолекулярную пленку. Наличие пленки, не смачиваемой водой, позволяет осуществить стабильную капельную конденсацию, что резко интенсифицирует теплоотдачу. Устраняется также непосредственный контакт металлич. поверхности с $O_2$ и $CO_2$, что предотвращает коррозию. Показано, что осуществление стабильной капельной конденсации и отсутствие термич. сопротивления, обусловленного коррозией, приводит к увеличению коэф. теплоотдачи в 3,5 раза. Р. Артым

**32709. Применение жидких металлов в качестве теплоносителей. 1. Слейд** (Liquid metals for industrial heating and cooling. Part 1. Slade Frank H.), Mach. Lloyd. Overseas Ed., 1957, **29**, № 23, 96—97, 99, 101—102 (англ.), 98, 100 (исп.)

Даны сведения о коэф. теплоотдачи, затратах на перекачивание, коррозионном действии. Р. Артым

**32710. Методика исследования теплообмена альфа-калориметрами в котлах с нестационарным газовым потоком. Саид-Ходжаев А. В. С. А.**, Научно-техн. информ. бюл. Ленинград. политехн. ин-та, 1957, № 9, 51—59

Приведены конструкции и характеристики компактных малоинерционных альфа-калориметров из дюралюминия диам. 12 *мм* и из железа диам. 16 *мм*, прогревающихся за 5—6 мин. Описана методика измерения локальных значений коэф. теплоотдачи в паровых котлах при различных расположениях трубных пучков и режимах газовых потоков с применением воздушного или водяного охлаждения альфа-калориметров. А. Ровинский

32711. **Оптимальные скорости газов в теплообменниках с перегородками. Вязовов В. В., Гимнельбрандт Г. Н., Каганский И. М.,** Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-та, 1957, № 16, 105—120

Изложен метод расчета оптимальных скоростей газовых потоков в кожухотрубных теплообменниках с поперечными перегородками при миним. общих расходах (амортизационные и эксплуатационные).

Ю. Петровский

32712. **Определение поверхности теплообмена в случае, когда конечная разность температур теплоносителя и одного из хладоагентов равна нулю. Гельперин И. И., Минскер К. С.,** Ж. техн. физики, 1957, 27, № 9, 2143—2148

Рассмотрена работа теплообменника (Т), в котором прямой поток среды (С) охлаждается обратным потоком той же С и дополнительным потоком другой С; при этом разница между т-рами прямого и одного из обратных потоков на холодном конце Т равна нулю. Составлена система дифференциальных ур-ний, описывающая изменение т-р отдельных потоков; интегрирование этих ур-ний позволило получить расчетные ур-ния для определения т-р в любой точке Т.

А. Ровинский

32713. **Влияние загрязнения теплообменных поверхностей на количество передаваемого тепла.**— (Does fouling of heat-exchanger surfaces always mean poorer. performance?—), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 12, 674—676 (англ.)

Показано, что отложения загрязнений на теплообменных поверхностях при определенных условиях могут привести к интенсификации теплопередачи при сохранении весовых кол-в протекающих в-в. Это объясняется уменьшением свободного сечения и соответствующим возрастанием линейной скорости потоков, что, однако, во всех случаях приводит к увеличению сопротивления теплообменника. Выведены ур-ния и составлены графики применительно к кожухотрубным и пластинчатым теплообменникам, позволяющие рассчитать теплопередачу при наличии слоя загрязнений.

Ю. Петровский

32714. **Устройство для нагревания, обезвоживания и высушивания инфракрасными лучами.**— Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, **8**, № 3, 40—42 (японск.)

32715. **Процесс охлаждения и увеличения влажности воздуха и нагревания воды в адиабатических условиях в насадочной колонне. Инацуми,** Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 7, 450—451 (японск.)

32716. **Радиационные нагревательные трубы и их роль в современных промышленных печах. Литтершейдт** (Die Entwicklung und die Bedeutung des Strahlheizrohres im modernen Industrieofenbau. Litterscheidt Walter), Gaswärme, 1956, **5**, № 12, 426 (нем.)

Приводятся данные о распределении т-ры по поверхности радиационных U-образных труб. Данные получены на эксперим. установке, исключающей влияние формы нагревательного пространства и взаимного лучистого обмена между трубами. Распределение т-ры по поверхности труб при двух значениях теплового потока (5330 и 14 400 *ккал/м² час*) более равномерно, чем указано в статье Хельферта (РЖХим, 1957, 67971)

Э. Нигин

32717. **Сопоставление оребренных и гладких трубок. Хобсон, Уибер** (Compare finned and plain tubes. Hobson Merk, Weber James H.), Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 5, 239—242 (англ.)

Выполнено расчетное сопоставление 4 теплообменных элементов типа «труба в трубе» с различными внутренними трубами (Т): гладкой, с спиральными поперечными ребрами, с продольными прямыми ребрами и с оребрением в виде цилиндрич. стержней, нормальных к поверхности. Принято, что внешняя поверхность внутренней Т омывается воздухом со средней т-рой 38° под давл. 1,05 *ата*. Оценка эффективности Т произведена по величине $hA/\Delta p$, где $h$ — коэф. теплоотдачи омываемой поверхности; $A$ — поверхность теплоотдачи на единицу длины Т; $\Delta p$ — мощность, затрачиваемая на преодоление сопротивления на участке, равном единице длины Т. Установлено, что в рассматриваемом элементе наиболее эфективны Т с поперечными ребрами, затем Т с продольными ребрами, гладкие Т и наименее эффективны Т со стержневым оребрением.

Ю. Петровский

32718. **Замечания по статье: Бенеши Ладомери «Воздухоподогреватели, использующие теплоту дымовых газов». Надь, Агоштон** (Hozzászólás. Benes és néhai dr. Ladoméry «A füstgázok hősugárzásán alapuló léghevítők» c közleményéhez. Nagy István, Agoston Fülöp), Magyar energiagazd., 1955, **8**, № 2, 78—79 (венг.)

См. РЖХим, 1956, 14998.

32719. **Новая система охлаждения холодильников. Кобулашвили Ш. Н.,** Докл. от СССР 9-му Междунар. конгрессу холода М., Госторгиздат, 1957, 22—35

Предложена новая конструкция испарительной батареи из трех оребренных труб с внутренней естественной циркуляцией жидкого хладагента, при которой питание двух верхних труб осуществляется жидкостью, перебрасываемой из нижней трубы. Выполнены опыты на стеклянной батарее с трубами длиной от 4 до 25 *м* для изучения структуры двухфазного потока вода — воздух. При скорости воздуха 0,017—0,54 *м/сек* структура смеси соответствовала пузырьковому режиму. Для труб длиной 9—25 *м* установлена зависимость между кол-вом перебрасываемой воды $G_м$, *л/мин*, кол-вом воздуха, подаваемого в нижнюю трубу $G_e$, *л/мин*, и превышением $Z$ одного конца нижней трубы над другим, *мм*; $G_W = (12{,}99 - 0{,}0975\,Z) + (7{,}689 + 0{,}02\,Z)\,[1 - e^{-\omega(Ge-20)}] - 0{,}00144\,(40 - G_e)\,(G_e - 20)$, где $\omega = 0{,}66\,[1 - e^{-(5{,}15-0{,}386z)}]$. Ур-ние справедливо также для аммиачных испарителей; в этом случае при тепловых нагрузках порядка 40 *ккал/час* на 1 *пог.м* трубы $G_e = 2{,}3\,L$, где $L$ — длина нижней трубы, *м*. Оптимальные условия переброски жидкости имеют место при уклоне нижней трубы 0,004. Опыты при кипении фреона-11 показали полную аналогию между процессом движения смеси вода — воздух и паро-жидкостной смеси фреона-11.

А. Ровинский

32720. **К проблеме применения бромированных углеводородов в качестве холодильных агентов. Бадылькес И. С.,** Докл. от СССР 9-му Междунар. конгрессу холода. М., Госторгиздат, 1957, 50—59

Рассмотрена возможность применения бромированных углеводородов в холодильной технике. Основные термодинамич. свойства и соответствующие характеристики (в частности, объемная холодопроизводительность) этих холодильных агентов получены с помощью теории термодинамич. подобия свойств холодильных агентов. Отмечена возможность применения F = 12B1 ($CF_2ClBr$) для турбокомпрессорных агрегатов при низких т-рах кипения, для поршневых компрессоров при высоких т-рах конденсации, для произ-в, нуждающихся в одновременном получении холода и тепла.

Р. Артым

32721. **Холодильные агенты и их смеси с маслами. Лёфлер** (Kältemittel und Öl — Kältemittelgemische. Löffler H. J.), Kältetechnik, 1957, **9**, № 11, 358—360 (нем.)

Обзор работ по определению свойств холодильных агентов и их смесей с маслами (1955—1957 гг.) Р. Артым

32722. **Характеристика напряжений, возникающих во льду при его соприкосновении с поверхностью различных материалов. Эскин, Фонтен, Уицелл** (Strength characteristics of ice in contact with various kinds of surfaces. Eskin S. G., Fontaine W. E., Witzell O. W.), Refrig. Engng, 1957, **65**, № 12, 33—38, 52 (англ.)

32723. **Явление температурного реверса в вихревой трубе. Мартыновский В. С., Алексеев В. П.,** Докл. от СССР 9-му Междунар. конгрессу холода. М., Госторгиздат, 1957, 74—79

В определенных условиях наблюдается явление температурного реверса (ТР) в вихревой трубе, при котором холодный и горячий концы трубы меняются ролями. Исследован ТР на двух моделях трубы при работе с воздухом, давление которого перед соплами составляло 5 *ата*. Установлено, что ТР наступает для модели 1 при отношении диаметров диафрагмы ($d = 5,6$ *мм*) и трубы ($D = 9,0$ *мм*), равном $\alpha_R = 0,622$, а для модели 2 ($d = 12,3$ *мм*; $D = 16,0$ *мм*) $\alpha_R = 0,770$. Измерение скоростей в пяти нормальных сечениях горячего конца показало неоднородность распределения скоростей в различных сечениях, что подтверждает объяснение эффекта температурного разделения газа изменением профиля скоростей при движении вихря к дросселю. Перемена знака градиента угловой скорости газовых слоев является предпосылкой для ТР. Ю. Петровский

32724. **Исследование выпарных аппаратов. Урагути** (Uraguchi Yuzo), Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, **11**, № 3, 167—168 (японск.)

Исследована возможность повышения коэф. теплопередачи при выпаривании с целью уменьшения разности т-р в выпарных аппаратах, работающих с термокомпрессией пара. М. Гусев

32725. **Выпарные установки в химической промышленности. Блэк** (Evaporating plant in the chemical industry. Black John), Brit. Chem. Engng, 1958, **3**, № 1, 18—19 (англ.)

32726. **Исследование циркуляции внутри котлов.—** (Boiler circulation theory research.—), Chem. Ind. and Engng, 1957, **9**, № 5, 26—30 (англ.)

Описана эксперим. установка, состоящая из циркуляционного контура высокого давления и измерительной аппаратуры, предназначенная для исследования падения давления и циркуляции паро-водяной смеси при различных давлениях, включая крит. Р. Артым

32727. **Процессы тепло- и массообмена в паре, содержащем воздух. Босняковић** (Austauschvorgänge beim lufthaltigen Dampf. Bosnjakovic F.), Kyltekn. tidskr., 1957, **16**, № 3, 142—146 (нем.)

В мол. $i - \psi$ диаграмме, где $i$ — энтальпия, а $\psi$ — мол. доля пара, рассмотрены процессы испарения воды в паро-воздушную смесь и конденсации пара из этой смеси для общего случая подвода или отвода тепла. Р. Артым

32728. **Метод расчета числа единиц переноса. Онда, Сада** (Onda K., Sada), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 8, 498—500 (японск.; рез. англ.)

Предложен метод аналитич. определения числа единиц переноса в процессах массообмена, характеризующихся значительными изменениями состава взаимодействующих фаз. Из приведенного примера следует, что результаты расчета отличаются менее чем на 1% от полученных графич. интегрированием. Ю. Петровский

32729. **Дистилляция и ректификация. Пари** (Distillation — rectification. Paris A.), Ind. chim., 1957, **44**, № 483, 298—305 (франц.)

Кратко изложены основные вопросы техники дистилляции и ректификации: равновесие жидкости и пара (идеальные и реальные р-ры); непрерывная ректификация бинарных, трех- и многокомпонентных смесей; периодич. ректификация; фракционированные испарение и конденсация; экстрактивная и азеотропная дистилляция; основные конструкции контактных тарелок. Ю. Петровский

32730. **Изменение в распределении компонентов в ректификационной колонне в связи с изменением состава поступающей смеси. 3. Йосида, Такамацу, Аидзай, Мацумото, Имаи, Икэда,** Кёто дайгаку когаку кэнкюдзё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1956, **10**, 31—32 (японск.)

Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 67981.

32731. **Расчет колонны для четкой ректификации. Кигути, Риджуэй** (Check list for superfractionator design. Kiguchi S. T., Ridgway R. L.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 12, 179—184 (англ.)

Рассматриваются методы расчета, контроля работы и исчисления стоимости колонн для четкой ректификации, когда требуемое число теоретич. тарелок равно 50 и более. Даны графики зависимости стоимости колонн от диаметра и числа тарелок, а также различные схемы их автоматич. регулирования, в том числе схема с применением анализатора состава головной фракции. С. Розеноер

32732. **Графические методы расчета периодической ректификации бинарных смесей. Кребс** (Grafiske metoder til fastlaeggelse af diskontinuerlig fraktionering ved destillation af en binaer stofblanding. Krebs B.), Kemisk, 1957, **38**, № 9, 67—74 (датск.)

Обзор. К. Герцфельд

32733. **Автоматический расчет фракционирующих колонн. Ридел** (Automatic rating of fractionators. Reidel John C.), Oil and Gas J., 1957, **55**, № 18, 103—108 (англ.)

Описано применение счетных машин для расчетов фракционирующих колонн методом Льюиса и Матисона; выполнены расчеты колонн для ректификации лигроина, выделения этилбензола. С. Розеноер

32734. **Исследование коэффициента полезного действия колпачковой тарелки. Йосида, Такамацу, Киноути,** Кёто дайгаку когаку кэнкюдзё ихо Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1956, **10**, 32—33 (японск.)

Приведена эксперим. зависимость высоты, эквивалентной единице переноса, от отношения нагрузок по пару и жидкости. М. Гусев

32735. **Работа насадочных колонн. 4. Влияние свойств газа, температуры и давления на коэффициенты массоотдачи в газовой фазе. Шулман, Марголис** (Performance of packed columns. 4. Effects of gas properties, temperature, and pressure on gasphase mass transfer coefficients. Shulman H. L., Margolis J. E.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3**, № 2, 157—161 (англ.)

Приводятся результаты опытов по определению влияния т-ры, давления и физ. свойств газа на коэф. массоотдачи. Опыты проводились в колонне диам. 100 *мм*, высотой 150 *мм*. имевшей слой насадки (Н) высотой 64 *мм* из седел Берля размером 12 *мм*, изготовленных из нафталина. Для создания устойчивого гидравлич. режима под нафталиновыми седлами размещался один ряд такой же Н из фарфора. Через Н с различной скоростью подавались воздух, $CO_2$ или фреон-12. Кол-во испарившегося нафталина определялось взвешиванием. Полученные данные, а также результаты других опытов, описываются ур-нием: $[(K_д M_т P_{вм}) / G] [\mu / (\rho D_V)]^{2/3} = 1,195 \} D_p G / [\mu(1 - \varepsilon)] \}^{-0,36}$, где $K_д$ — коэф. массоотдачи в газовой фазе, *кг моль / час м² ат*; $M_т$ — средний мол.

вес газа; $P_{вм}$ — среднее парц. давление инертного газа в газовой фазе, *ат*; $G$ — весовая скорость газа, *кг / м²час*; $\mu$ — вязкость газа, *кг / м час*; $\rho$ — уд. вес газа, *кг/м³*; $D_V$ — коэф. диффузии рассматриваемого в-ва в газ, *м² / час*;; $D_p$ — диаметр шара, имеющего такую же поверхность, как элемент насадки, *м* и $\varepsilon$ — доля свободного объема насадки, *м³ / м³*. (Часть III см. A. I. Ch. Journal, 1955, 1, 247). В. Коган

32736. **Ректификация бинарных смесей. VIII. Экспериментальное исследование ректификации смесей амилового и изоамилового спиртов. Окон-Гарсия, Мато-Васкес** (Rectificacion de mezclas binarias. VIII. Dispositivo experimental para el estudio de la mezcla alcohol amilico activoalcohol isoamilico. Ocón Garcia J., Mato Vázquez F.), An. Real. soc. esp. fís. y quím., 1957, **53**, № 6, 461—468 (исп.; рез. англ.)

Исследована эффективность насадочной адиабатич. колонны с внутренним диам. 46 *мм* и высотой 950 *мм*, заполненной насадкой из колец Рашига размером 6,4 × 6,4 *мм*, при ректификации смесей амилового и изоамилового спиртов при полном возврате флегмы. Установлено, что высота насадки, эквивалентная единице переноса, уменьшается по мере увеличения конц-ии амилового спирта в исходной смеси, т. е. увеличивается по линейному закону по мере возрастания наклона кривой равновесия. (Часть VII, см. РЖХим, 1957, 3279). Ю. Петровский

32737. **Работа колонны с хордовой насадкой при неравномерном орошении. Маллин** (Grid — packed towers under liquid maldistribution. Mullin J. W.), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 11, 603—609 (англ.)

На основании теоретич. соображений установлено влияние неравномерности орошения насадки (Н) на эффективность ее работы в условиях массообмена при определяющем сопротивлении переносу в-ва на стороне газа. Степень неравномерности орошения (М) определяется отношением потоков жидкости, протекающих через два определенных сечения Н (напр., для цилиндрич. колонны рассматриваются кольцевое сечение, прилегающее к стенкам, где протекает большее кол-во жидкости, и круглое сечение в центральной части). Построены графики, показывающие ухудшение разделительного действия Н (уменьшение числа единиц переноса $N$) при М = 1,5; 2,0 и 3,0, $N = 1 \div 20$ и $(mG/L) = 0 \div 3{,}0$, где $m$ — наклон линии равновесия; $(L/G)$ — наклон рабочей линии ($L$ — поток жидкости; $G$ — поток газа или пара). При $(mG/L) > 1{,}0$ даже при малых М происходит резкое уменьшение $N$. Для проверки сделанных выводов выполнено исследование влияния М на эффективность хордовой Н в условиях испарительного охлаждения воды в колонне квадратного сечения со стороной 450 *мм*; в колонне установлены 26 деревянных решеток, каждая из которых образована 16 планками толщиной 6,3 *мм*, высотой 32 *мм* и длиной 445 *мм*, причем планки смежных решеток располагались под прямым углом. Вода подавалась через 4 независимые распределителя. Установлено, что при М = 1 коэф. массоотдачи пропорционален величине $G^{0,90}$ при М = 2 — величине $G^{0,79}$ и при М = 3 — величине $G^{0,69}$ Полученные данные хорошо согласуются с теоретич. выводами. Хордовая Н позволяет приблизиться к М = 1 и обладает малым сопротивлением. Ю. Петровский

32738. **Расчет ситчатых тарелок. Лейбсон, Келли, Буллингтон** (How to design perforated trays. Leibson I., Kelley R. E., Bullington L. A.), Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 2, 127—133 (англ.)

Изложен метод расчетного определения основных размеров ситчатых ректификационных тарелок, в соответствии с которым площадь отверстий определяется таким образом, чтобы слой светлой жидкости в переливном стакане не превышал половины расстояния между тарелками. Ю. Петровский

32739. **Экспериментальные значения к. п. д. тарелок и сопоставление их с расчетными величинами. Раш, Стерба** (Measured plate efficiencies and values predicted from single — phase studies. Rush F. E., Jr, Stirba Clifford), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3**, № 3, 336—342 (англ.)

Определены значения к. п. д. Мэрфри, отнесенные к паровой фазе, для ситчатых тарелок (СТ), установленных в ректификационных колоннах диам. 450 и 150 *мм*. СТ имели отверстия диам. 3,2 *мм*, расстояние между которыми равно 9,5 *мм*; свободное сечение СТ составляло 6,7 и 5%. На СТ ректифицировались при полном возврате флегмы смеси: уксусная к-та — вода и метилизобутилкетон — вода при атмосферном давлении, а также анилин — нитробензол при абс. давл. 5 *мм* рт. ст.; для второй смеси основное сопротивление переносу в-ва сосредоточено в жидкой фазе, а для остальных — в газовой фазе. Эксперим. значения коэф. массоотдачи сопоставлялись с расчетными, определенными по методу Герстера и др. (Gerster J. A., Bonnet W. E., Hess I., Chem. Engng. Progr., 1951, 47, 523); для систем с определяющим сопротивлением переносу на стороне газовой фазы отмечено хорошее соответствие эксперим. и расчетных данных, а в отношении систем с определяющим сопротивлением на стороне жидкой фазы расчетные значения дают лишь приближенное представление об эффективности СТ. Основной причиной расхождений эксперим. и расчетных значений является смешение жидкости в направлении ее движения по СТ. Ю. Петровский

32740. **Характеристика и применение ректификационных колонн с ситчатыми тарелками. 1. Камэи,** Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1957, **21**, № 5, 167—172 (японск.)

32741. **О коэффициенте разделения смесей при испарении в высоком вакууме. Малюсов В. А., Малофеев Н. А., Жаворонков Н. М.,** Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 4, 660—663

По данным исследования мол. дистилляции смеси дибутилфталат-дибутилазелаат (I — II) в многоступенчатокубе (РЖХим, 1957, 33268) определены значения коэф. разделения для идеальных $\alpha_м$ и реальных $\alpha_р$ смесей в интервале т-р 60—120° и найдено, что при низких т-рах $\alpha_м > \alpha_р$, но с повышением т-ры $\alpha_м / \alpha_р \to 1$. Отмечено малое изменение $\alpha_м / \alpha_р$ с увеличением конц-ии I; значение этого отношения при 80—100° близко к величине $(M_2 / M_1)^{0,5} \approx 1{,}04$, где $M_2$ и $M_1$ — мол. веса II и I. Измерены также $\alpha_м$ и $\alpha_р$ для системы ди-2-этилгексилфталат (III)-ди-2-этилгексилсебацинат (IV) в тензиметре с падающей струей и найдено, что полученные значения $\alpha_м$ совпадают с данными Хикмана и Тревоя для системы III—IV (Hickman K. C. D., Trevoy D. J., Industr. and Engng Chem., 1952, **44**, № 8, 1882, 1903), а данные по $\alpha_р$ несколько ниже. Для системы III—IV наблюдается аналогичная зависимость $\alpha_м / \alpha_р$ от т-ры совпадение значений $\alpha_м$ и $\alpha_р$ наступает в области т-р 150—160°. А. Ровинский

32742. **Исследование кинетики поглощения углекислого газа растворами соды в колонке с насадкой. Кишиневский М. Х.,** Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1957, **27**, 141—148

Исследована абсорбция $CO_2$ р-рами соды в колонке диам. 40 *мм*, высотой 270 *мм* с насадкой из стеклянных колец размером 9 × 9 *мм*, высота слоя которых составляла 175 *мм*. Изучено влияние на скорость абсорбции т-ры и конц-ии р-ра, парц. давления $CO_2$ и расхода газа. Т-ра и конц-ия р-ров подбирались таким образом,

чтобы вязкость поглотителя сохранялась постоянной во всех опытах и равной 1,2 *спуаз.* Анализ эксперим. данных показал, что они хорошо согласуются с ур-нием, полученным автором (см. РЖХим, 1955, 7195).

Ю. Петровский

32743. **Влияние поверхностноактивных веществ на скорость абсорбции и десорбции ацетилена водой. Еленков, Божов,** Докл. Болг. АН, 1957, **10**, № 1, 25—28 (рез. нем.)

Исследовано влияние некаля (натриевая соль изобутил-β-нафталинсульфокислоты) и ОП-10 (полиэтиленгликолевый эфир изооктилфенола) на скорость абсорбции и десорбции ацетилена водой. Установлено, что эти в-ва снижают скорости абсорбции и десорбции; при этом скорость абсорбции зависит только от скорости абсорбента, т. е. определяющее значение имеет сопротивление на стороне жидкости.

А. Каган

32744. **К определению высоты насадочных колонн при абсорбции, сопровождающейся химическими реакциями. Кишиневский М. Х. Мочалова Л. А.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 9, 1386—1390

Выведено ур-ние для вычисления высоты $H$ насадочной колонны при абсорбции, сопровождающейся хим. р-циями, для случая, когда конц-ию абсорбента можно считать постоянной по $H$ колонны. Такие условия существуют при большой плотности орошения и малой скорости газа в колонне. Вывод ур-ния основан на соотношениях, сформулированных в работе Кишиневского (см. РЖХим, 1955, 7195). Для проверки ур-ния выполнены опыты по поглощению $CO_2$ р-рами $Na_2CO_3$ в колонне диам. 38 *мм* с насадкой из стеклянных колец размером $12 \times 9 \times 0{,}7$ *мм*, высота слоя которых равнялась 170 *мм*. Плотность орошения составляла 20,6 *м³/час м²*, а расход газа 185 *см³/мин*. Аналогичные опыты проведены также в колонне со слоем насадки $H = 300$ *мм*. Показано, что $H$ колонны, определенная на основании выведенного ур-ния, хорошо совпадает с фактич. $H$.

Ю. Петровский

32745. **Исследование процесса хемосорбции $CO_2$ растворами NaOH и KOH в насадочной колонне. Касаткин А. Г., Кафаров В. В., Слободяник И. П.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 389—404

Исследован процесс хемосорбции с системами $CO_2$—NaOH и $CO_2$—KOH в насадочной колонне диам. 125 *мм*, заполненной кольцами Рашига диам. 8—20 *мм* на высоту $H = 0{,}25 \div 1$ *м*. Конц-ия щелочи в орошающем р-ре изменялась в пределах 0,1—1,2 н, т-ра жидкости составляла 17—19°. Для оценки скорости процесса сорбции введено понятие коэф. эквивалентности $\alpha$, представляющего отношение кол-ва абсорбирующегося газа (*г / час*), которое содержится в $G$ (*кг / час*) газовой смеси, поступающей в колонну, к кол-ву газа, которое может, по стехиометрич. соотношению поглотить $L$ (*кг/час*) р-ра. Установлено, что возрастание $L$ оказывает большее влияние на скорость абсорбции $G_A$, чем изменение $G$; при определенных значениях $G$ и $L$ возникает режим развитой свободной турбулентности (режим эмульгирования), при котором осуществляется оптимальный режим массообмена. Исследована зависимость $G_A$ от $L$, $\alpha$, начальной конц-ии р-ра $N_н$, $H$, эквивалентного диаметра насадки $d_э$ и предложено ур-ние для определения $G_A$ в режиме эмульгирования: $G_A = 0{,}619\ L d_э^{-0{,}585} H^{0{,}8} \alpha^{0{,}9} N_н^{1{,}16}$. Опытные данные в области $0{,}25 < (L' / L_{эм}).\ (G'/G_{эм}) < 0{,}83$ описываются ур-нием $G'_A / G_{A\,эм} = 0{,}18 + 0{,}43\,(L'/L_{эм})$; при $(L' / L_{эм}) > 0{,}83$ справедливо ур-ние $G'_A / G_{A\,эм} = 2{,}63\,(L' L_{эм}) - 1{,}63$, где $G'_A$ и $G_{A\,эм}$ — скорости абсорбции в данном режиме и в режиме эмульгирования; $L'$ и $G'$ — скорости р-ра и газа в данном режиме и $L_{эм}$ и $G_{эм}$ в режиме эмульгирования.

А. Ровинский

32746. **Исследование периодической экстракции. Робу** (Contribuţii la cunoaşterea mecanismului «estraţiei diferenţiale succesive». **Robu I. V.**), Rev. chim., 1957, 8, № 9, 566—571 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Выполнено теоретич. исследование процесса периодич. экстракции, осуществляемого в ряде последовательно соединенных экстракторов (р-р, подвергаемый экстракции, не перемещается, а р-ритель последовательно проходит экстракторы).

З. Хаимский

32747. **По поводу метода расчета кристаллизаторов для нафталиновых фракций, предложенного В. М. Тамариным. Вольфсон Б. Н., Пац Б. М.,** Кокс и химия, 1957, № 8, 63—64

Критикуется метод расчета барабанных кристаллизаторов, предложенный В. М. Тамариным (РЖХим, 1957, 59774) и отмечается, что рассчитанная продолжительность кристаллизации ~ вдвое больше фактической.

В. Коган

32748. **Исследование массообмена при растворении твердой фазы в жидкости. Гзовский С. Я., Пановский А. Н.,** Хим. пром-сть, 1957, № 6, 363—365; Тр. Моск. ин-та хим. машиностр., 1957, 13, 43—52

Исследован массообмен при растворении в дистил. воде щавелевой к-ты, нанесенной равномерным слоем толщиной 2—3 *мм* на внутреннюю поверхность труб из молибденового стекла диам. 10—12 *мм*. Конц-ия к-ты в р-ре определялась методом электропроводности. Скорость жидкости составляла 0,627—2,242 *м/сек*, чему соответствует $Re = 5300 \div 15\,000$; значения диффузионного критерия $Pr_D = 724 \div 801$. Опытные данные выражаются критериальным ур-нием: $Nu_D = 0{,}00062\ Re^{1{,}15}\, Pr_D^{0{,}54}$, где $Nu_D$ — диффузионный критерий Нуссельта.

Ю. Петровский

32749. **К вопросу о тепловом расчете контактных сушильных устройств. Красников В. В.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 7, 64—70

Результаты исследования процесса контактной сушки отливок из целлюлозы показывают, что термич. сопротивление контактного слоя $R_к$, обусловленное фазовым превращением в материале, начинает проявляться при т-ре греющей поверхности $t_{гр} \sim 100°$, быстро растет при увеличении т-ры до 106°, а затем рост $R_к$ несколько замедляется. Получена зависимость для определения потока тепла $q$ в первом периоде сушки $q = \lambda_э (t_{гр} - t_к) / \delta_к$, где $\lambda_э$ — эффективный коэф. теплопроводности влажного материала, учитывающий массообмен; $\delta_к$ и $t_к$ — толщина и т-ра контактного слоя отливки. Ур-ние может быть также применено для определения зависимости $\lambda_э$ от $t_{гр}$, когда $q$ может быть сравнительно легко найдена другими путями. См. РЖХим, 1957, 68002.

А. Ровинский

32750. **Метод расчета непрерывно действующих сушилок с замкнутой циркуляцией. Главер, Мосс** (A method of disign of continuous through-circulation dryers. **Glover H. C., Moss A. A. H.**), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, **35**, № 3, 208—218 (англ.)

Исследован процесс сушки органич. пастообразных в-в в форме цилиндрич. стержней диам. 1,5—5 *мм* нагретым воздухом в вертикальной сушильной камере диам. 190 *мм*. Изучено влияние размеров образца, скорости и влажности воздуха на процесс сушки. Даны ур-ния динамики процесса в стадиях постоянной и падающей скорости сушки.

Н. Кондуков

32751. **Исследование процесса сушки порошков и гранулированных твердых материалов инфракрасными лучами в период падающей скорости сушки. Яги, Кунии, Окада, Тоябэ** (Yagi Sakae, Kunii Daizo, Okada Shoji, Toyabe Ryo), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 8, 486—491 (японск.; рез. англ.)

Экспериментально исследован процесс сушки порошков и гранулированных материалов в неподвижном слое при одновременном облучении ИК-лучами и обдувании потоком воздуха. Сушке подвергались речной песок (диаметр частиц $d = 0{,}14 \div 0{,}7$ *мм*), железный порошок ($d = 0{,}009 \div 0{,}13$ *мм*), древесный порошок ($d = 0{,}16$ *мм*) и цемент ($d < 0{,}043$ *мм*). Толщина слоя составляла 7—61 *мм*, т-ра воздуха изменялась в интервале 5—35°, скорость воздуха 1,14—1,34 *м/сек*, интенсивность ИК-радиации 4400—9000 *ккал/м²·час*. Найдено, что фактором, определяющим кинетику процесса в период падающей скорости сушки, является теплопроводность обрабатываемого материала. Приведены диаграммы, показывающие изменение влагосодержания и т-ры по высоте слоя, скорость сушки, влияние *d*. А. Ровинский

32752. **Сушка органических продуктов нагретым воздухом. Циглер** (Schonende Trocknung organischer Güter mit Warmlufttrocknern. Ziegler Lutz), Chem.-Ing.-Techn., 1957, **29**, № 7, 466—468 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены сушилки, в которых без местных перегревов может быть осуществлена сушка нагретым воздухом термолабильных органич. в-в. А. Каган

32753. **Определение веса в процессе сушки вымораживанием под вакуумом. Нэи, Йосимото, Тиба,** Синку когё, Vacuum Engng, 1957, **4**, № 5, 154—156 (японск.)

32754. **Об основных химических процессах. Суда,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, **8**, № 8, 713—716 (японск.)

Дано определение и характеристика основного хим. процесса, в качестве примера которого рассмотрен процесс дегидратации при проведении р-ции нитрования и этерификации в лаборатории и на полузаводской установке. М. Гусев

32755. **Основные положения и практические примеры расчета реакторов. Жинье** (Données générales sur les calculs des réacteurs, tirées de quelques exemples pratiques. Gignier J.), Génie chim., 1957, **78**, № 2, 33—45 (франц.; рез. англ., исп.)

На практич. примерах показано, что трубчатые реакторы могут быть рассчитаны путем решения системы ур-ний, включающих, помимо ур-ний материального баланса, ур-ний теплопередачи, также ур-ния кинетики. При этом вместо изменения конц-ии во времени $t$ принимают изменение конц-ии вдоль пути реакционной трубы, пройденного реагирующей смесью за $t$. Константы кинетич. ур-ний определяют экспериментально. В случае протекания нескольких р-ций их скорости суммируются. Общее кинетич. ур-ние имеет вид $V_h/F = \int_0^x dx/r$ ($x$ — степень превращения основного реагента, $V_R$ — реакционный объем, $F$ — расход реагирующей смеси, $r$ — скорость р-ции, определяемая из кинетич. ур-ния). З. Хаимский

32756. **Устойчивость работы и чувствительность химических реакторов. Часть II. Влияние параметров на чувствительность трубчатого реактора. Билу, Амундсон** (Chemical reactor stability and sensitivity. II. Effect of parameters on sensitivity of empty tubular reactors. Bilous Olegh, Amundson Neal R.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, **2**, № 1, 117—126 (англ.)

Указывается, что расчет распределения т-р и конц-ий в реакторе был произведен при помощи счетной машины REAC. Отмечается, что расчеты подтвердили теоретич. предположения о существовании таких режимов работы реактора, при которых производительность наиболее чувствительна к изменениям рабочих условий. Предложен метод определения этих режимов. Указывается, что небольшие колебания в конц-ии поступающих в-в или в т-ре могут передаваться по реактору с возрастанием или с затуханием в зависимости от режима его работы. По аналогии с электрич. системами показано, что при наличии рециркуляции в-в имеет место нестабильность процесса. С. Крашенинников

32757. **Процесс измельчения твердых тел. Влияние способа измельчения с рециркуляцией измельчаемого материала на тонину помола. Танака,** Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1957, № 128, 14—17 (японск.)

32758. **Изучение эксплуатационных данных шаровых мельниц. Джингезян** (A study of operating data from ball mills operating in Quebec, Ontario, Manitoba, and British Columbia. Djingheuzian L. E.), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1957, **50**, № 544, 504—513. Discuss., 514—518 (англ.)

Изучались эксплуатационные данные, полученные от различных фирм, использующих на своих предприятиях шаровые мельницы. Для анализа этих данных использовалось понятие о так называемом индексе работы, введенном Бондом (Bond F. C., The third theory of comminution, Trans., A. I. M. E., 1952), показывающем относительное снижение сопротивления материала в испытуемом интервале размеров частиц, а также относительную механич. эффективность различных процессов измельчения и машин. Индекс работы определяется из ур-ния: $Wi = W\sqrt{R_r} \times \sqrt{p/1000} \times (R_r - 1)^{-1/2}$, где $W$ — потребляемая мощность в *квт-час/т*, $R_r$ — степень измельчения, $p$ — размеры зерен готового продукта в μ. Была установлена зависимость между индексом работы и различными переменными, характеризующими работу шаровой мельницы (диаметр шаровой мельницы, диаметр шаров, степень измельчения). Установление этих зависимостей позволило найти аналитич. связь между некоторыми из наиболее важных переменных (напр., между формой футеровки и износом шаров). Было также найдено, что износ шаров в мельнице прямо пропорционален индексу работы, а также показано, что с увеличением степени измельчения увеличение износа шаров происходит по экспоненциальной кривой. В. Реутский

32759. **Вычисление объема жидкости в частично заполненных сосудах. Цилль** (Inhaltsberechnung teilweise gefüllter Behälter. Zill F.), Technik, 1957, **12**, № 12, 803—805 (нем.)

32760. **Упаковка и транспортирование материалов. Марьянович** (Unitrašnji transport i ambalaža. Marjanović Slavko), Tehnika, 1957, **12**, № 2, Prehranbena ind., **11**, № 2, 21—24 (сербо-хорв.; рез. англ.)

---

32761 К. **Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Изд. 2-е. Павлов, Романков, Носков** (Exerciţii şi probleme la cursul de rocese şi aparate din technologia chiica. Ed. 2-a. Pavlov K. F., Romankov P. G., Noskov A. A. Trad. din limba rusă. Bucureşti, Ed. techn., 1957, 564 p., il., 24,70 lei) (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 5858.

32762 К. **Насосы и их применение. Тен** (Les pompes et leurs applications. Thin Daniel. Paris, Ed. Eyrolles, 1955, 255 p., ill., 2300 fr.) (франц.)

Подробнее см. РЖХим, 1957, № 21, стр. 397.

**32763 К. Руководство по сжатому воздуху. Составлено Институтом сжатого воздуха и сжатых газов в США.** Перев. с англ. (Manuel de l'air comprimé. Ouvrage réalisé par l'Institut de l'air et des gaz comprimés des Etats-Unis. Trad. de l'angl. Paris, Ed. Eyrolles, 1957, 469 p., ill., 5780 fr.) (франц.)
Подробнее см. РЖХим, 1957, № 21, стр. 397.

**32764 К. Вентиляторы и их применение. Тен** (Les ventilateurs et leurs applications. Thin Daniel. Paris, Ed. Eyrolles, 1956, 152 p., ill., 1510 fr.) (франц.)
Подробное см. РЖХим, 1957, № 21, стр. 397.

**32765 К. Внешний тепло- и массообмен в процессе конвективной сушки. Смольский Б. М.** Минск., Белорусск. ун-т, 1957, 205 стр., илл.

---

**32766 П. Контактная трубчатая печь. Ямм, Зоммер** (Ausgestaltung von Kontaktöfen mit Sonderrohren. Jamm Wilhelm, Sommer Wilhelm) [Mannesmann Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ, 944451, 14.06.56

Предложено применять бесшовные трубы с внутренними продольными желобками или ребрами, что улучшает теплопередачу и предотвращает разложение реагирующих в-в. В. Жужиков

**32767 П. Способ сжигания под слоем жидкости** (Procédé et appareil pour l'útilisation de la combustion immergée) [Submerged Combustion Cny of America]. Франц. пат. 1097030, 28.06.55 [Chaleur et Industrie, 1956, 37, № 371, D82 (франц.)]

Предлагается осуществлять сжигание топлива под слоем жидкости на установке, состоящей из трех частей: 1) сосуда, в котором происходит горение под слоем жидкости, что сопровождается образованием неконденсирующихся газов, которые барботируют через слой жидкости, нагревают ее и увлекают в сепаратор; 2) сепаратора, где происходит отделение неконденсирующихся газов от нагретой жидкости; 3) устройства для сбора нагретой жидкости и возврата части ее в сосуд. Ю. Петровский

**32768 П. Устройство для ректификации многокомпонентных смесей. Бюхе** (Vorrichtung zur Rektifikation von Mehrstoffgemischen. Büche Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ № 957119, 31.01.57

Предложена конструкция ректификационного аппарата, состоящего из цилиндрич. испарителя *1* с греющей рубашкой *2* и охлаждаемым ротором *3*. Жидкость по внутренней поверхности *1* стекает вниз тонкой пленкой противотоком пару. Конденсат, образующийся на *3*, отбрасывается на внутреннюю поверхность *1*. Исходная смесь подается через *4* в среднюю часть *1*. Высококипящий компонент отбирается из нижней части *5*, а низкокипящий конденсируется на наружной поверхности конденсатора *6* и отбирается по трубе 7. При разделении многокомпонентной смеси фракции отбираются в виде жидкости через гидравлич. затворы *8* или по трубам *9* в виде пара. *3* состоит из центральной втулки и продольных лопастей (на рис. не показаны) из теплопроводного материала, угол наклона которых к направлению радиуса отличается от прямого. Такая конструкция *3* обеспечивает отбрасывание жидкости на *1* не в виде капель, как это имеет место в аппаратах с цилиндрич. *3*, а в виде пленки. Для уменьшения вредного влияния вторичного потока пара от стенки *1* к середине *3* рекомендуется лопасти делать наклонными по отношению к оси *3*. Большое кольцевое сечение между *1* и *3* обеспечивает большую производительность при малом гидравлич. сопротивлении; аппарат пригоден также для высоковакуумной дистилляции. В. Коган



**32769 П. Метод рекуперации тепла при дистилляции и регенерации отработанных жидкостей** (Perfectionnement apporté aux dispositifs récupérateurs de chaleur, notamment dans les installations de distillation ou de régénération) [Heurtey et Cie]. Франц. пат. 1122157, 3.09.56

Предложен метод рекуперации тепла дистилляционных или регенерационных установок, нагреваемых паром. Для охлаждения конденсатора применяется циркуляционная вода, после чего она поступает в резервуар (Р), паровое пространство которого соединено с инжектором на линии свежего пара, направляющегося на нагревание куба колонны. В Р создается пониженное давление с интенсивным испарением и охлаждением воды. Пар низкого давления из Р смешивается со свежим паром в инжекторе и используется для нагревания куба. Таким способом рекуперируется до 25% тепла, выделяемого в конденсаторе. З. Хаимский

**32770 П. Дегазация жидкостей** (Perfectionnement à l'extraction de gaz dissous dans des liquides) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1126521, 26.11.56

Предложена схема дегазации жидкостей нагреванием, отличающаяся использованием тепла, уносимого дегазированной жидкостью (Ж). Насыщ. газом Ж по 1 поступает через теплообменники 2 и *3* в сосуд *4*, куда по *5* вводится греющий пар; при кипении из Ж выделяется газ, который отводится по *6*. Дегазированная Ж проходит через *3* и *2* и отводится по *7*. Относительное размещение *2* и *4* обеспечивает гидростатич. напор Ж, препятствующий выделению газа из нагреваемой Ж в *2*, что улучшает условия теплообмена в *2* и *3*. З. Хаимский

**32771 П. Способ и устройство для извлечения смешивающихся с водой растворителей из газообразных или парообразных продуктов. Рудбах** (Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von wasserlöslichen Lösungsmitteln aus gas- oder dampfförmigen Mitteln. Rudbach Wolfgang) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 944666, 21.06.56

При выделении летучих р-рителей (спирты, эфиры) из смесей методом адсорбции с последующей десорбцией водяным паром предложено направлять образующуюся смесь водяных паров и р-рителя в куб ректификационной колонны для использования тепла водяных паров при ректификации. Б. Энглин

**32772 П. Метод и аппаратура для непрерывного взаимодействия жидкой и твердой фаз при ионообмене. Спис, Зенк** (Ion exchange method and apparatus for continuous inter-action of liquids and solids. Spiess Newton E. Jr, Zenk Martin J.) [National Dairy Research Labs, Inc.]. Пат. США 2744066, 1.05.56

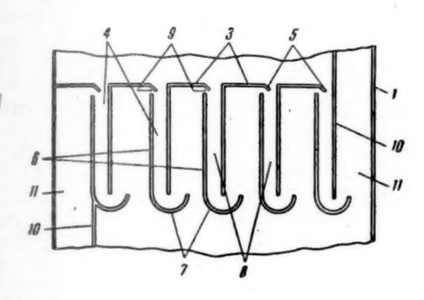
Приведена схема непрерывной установки из 4 последовательно включенных колонн (К): экстракционной, промывной, регенерационной, промывной, а также конструкция К с винтовыми направляющими, обеспечивающими перемещение материала. Ионообменная смола направляется в нижнюю часть каждой К и поступает на направляющие. Движение смо-

лы вверх обеспечивается вибратором с механич. приводом. Частота вибрации материала от 6 до 60 циклов в 1 сек. с амплитудой 0,8—8 *мм*. Смола выходит из К по лотку, и указанным способом движется последовательно по замкнутому циклу через все 4 К.

Н. Кондуков

32773 П. **Аппарат для осуществления контакта между жидкостями.** Хилл (Liquid-liquid contacting device. Hill Gooch) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2759800, 21.08.56

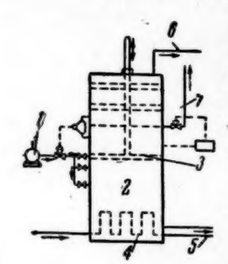
Аппарат для эффективного противоточного контактирования несмешивающихся жидкостей разной плотности с последующей сепарацией их, напр. в процессах экстракции и очистки масел, имеет ряд контактных тарелок (Т), смонтированных в цилиндрич. корпусе *1*. Плоскость Т образуется горизонтальными полками *3*, имеющими вертикальные пластины *4* и наклонные козырьки *5*. Под *5* укреплены другие вертикальные пластины *6* с полукруглыми изгибами *7*; таким образом щелевидные каналы *8* между *4* и *6* в нижней своей части изгибаются на 180°. Между верхней кромкой *6* и *3* имеются щели *9*, над которыми нависает *5*. К крайней пластине *6* приваривается стенка *10*, образующие вместе со стенкой *1* канал *11* для прохода жидкости с одной Т на другую. Тяжелая жидкость, напр. р-ритель, заполняет весь аппарат и движется сверху вниз, проходя с достаточно большой скоростью через щели между *5* и *4*, эжектирует легкую жидкость через *9* и перемешивается с ней. Пройдя колено канала *8*, жидкости сепарируются: тяжелая жидкость стекает на нижележащую тарелку, а легкая жидкость поднимается вверх и эжектируется в следующий канал этой же Т. Пройдя все каналы данной Т, она попадает в *11* и поднимается на вышележащую Т.




А. Ровинский

32774 П. **Установка для очистки кристаллов.** Финдли (Crystal purification apparatus. Findlay Robert A.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2752230, 26.06.56

Установка непрерывного действия для разделения смесей органич. в-в путем кристаллизации отличается тем, что в ней применяется спец. приспособление для удаления маточного р-ра из кристаллов. Исходная смесь органич. в-в подается в один из попеременно действующих сосудов (на рис. не показаны), куда также подается жидкий хладагент. За счет испарения части хладагента происходит понижение т-ры и кристаллизация компонентов исходной смеси. Получающаяся пульпа насосом *1* непрерывно подается в аппарат *2*, к стенкам которого плотно прилегает движущийся возврастно-поступательно поршень *3* — кольцо с крестовиной, к которым прикреплена сетка (150 *отв/см*²). При движении *3* происходит уплотнение кристаллов; выделяющийся из них маточный р-р проходит через сетку поршня *3* в верхнюю часть аппарата *2*. В нижней части аппарата *2* имеется нагревательный элемент *4*, который обеспечивает расплавление кристаллов компонента с более высокой т-рой кристаллизации. Этот компонент в жидком виде отводится из *2* по трубе *5*. Компонент с более низкой т-рой кристаллизации отбирается при подъеме 3 по трубе *6*. Охлаждение в *2* происходит за счет испарения остальной части хладагента, пары которого выходят по трубе *7*, сжимаются компрессором и, пройдя холодильник и сборник (на рис. не показаны), в виде конденсата возвращаются в цикл. Описанный метод может быть применен, напр. для разделения *м*- и *п*-ксилов. 50%-ная смесь ксилолов с т-рой 28° смешивается с этаном, имеющим т-ру —20°. Образующаяся после испарения части этана пульпа с т-рой —50° подается в колонну для очистки кристаллов. Из нижней ее части отбирается 99,5%-ный *п*-ксилол. Маточный р-р поступает на дистилляцию для удаления этана, после чего получается 90%-ный концентрат *м*-ксилола.




В. Коган

32775 П. **Способ работы сушильной установки.** Хейес (Druing oven and operation thereof. Hayes Cletus T.) [Oxy-Catalyst, Inc.]. Пат. США 2743529, 1.05.56

Отходящие топочные газы при 200—250° поступают из сушилки в камеру, где производится сжигание их горючих составных частей в присутствии катализатора. Из камеры газы при 525—600° возвращаются в сушилку, причем т-ра их перед поступлением в сушилку может быть снижена добавлением свежего воздуха; избыточное кол-во газов отводится в котел-утилизатор. Заданная кон-ция горючих составных частей в газах поддерживается автоматически изменением числа оборотов дымососа, что приводит к увеличению кол-ва подсасываемого свежего воздуха. Т. Колач

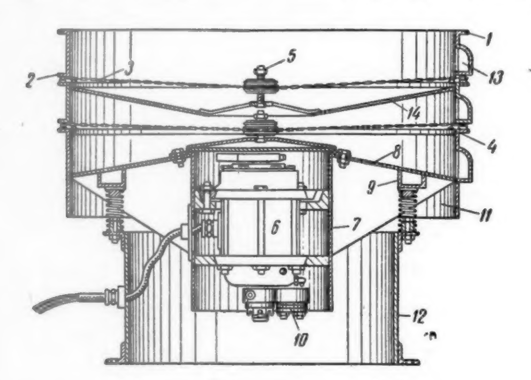
32776 П. **Устройство для выгрузки катализатора.** Банкс (Catalyst unloader. Banks Daniel B.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2766002, 9.10.56

Описано устройство для выгрузки порошкообразного катализатора (К), которое обеспечивает безопасность процесса и предупреждает потери К. Нижняя часть реакционного аппарата вертикальной трубой соединена с наклонным цилиндрич. каналом, установленным на передвижной раме. К из аппарата поступает в нижележащий конец канала и перемещается по нему шнеком к противоположному концу, из которого К выгружается через сильфонное устройство, в контейнер. После поступления в контейнер определенного кол-ва К происходит автоматич. замена заполненного контейнера на пустой. Скорость выгрузки К регулируется заслонкой, находящейся в вертикальной трубе. Б. Сумм

32777 П. **Устройство для просеивания.** Миллер, Матьюсон, Мейнцер (Screening mechanism. Miller Robert P., Mathewson Frank, Meinzer Harry). Пат. США 2753999, 10.07.56

Описано устройство (У) для разделения гранулированных и порошкообразных материалов на несколько фракций с частицами требуемого размера. У состоит из нескольких цилиндрич. секций *1*, кол-во которых равно числу отбираемых фракций. Секции соединяются с помощью фланцев *2*, между которыми закрепляются сита *3*, изготовляемые из проволоки или эластичной ткани. С помощью резиновых колец *4* и натяжных винтов *5* ситу придается форма усеченного конуса с наклоном 10—19 *мм/м*. Внутри нижней секции находится электромотор *6*, помещенный в цилиндрич. кожух *7*, закрепленный на конич. перего-

родке *8*. К кожуху приварены ребра жесткости *9*. На обоих концах вала мотора закреплены несбалансированные грузы *10*, вес которых и взаимное расположение в плане могут изменяться. У установлено на пружинах *11*, закрепленных на верхнем фланце опорной колонны *12*, нижний фланец которой служит для прикрепления У к фундаментной плите. Просеиваемый материал поступает в верхнюю секцию и частицы, диаметр которых превышает размер отверстий верхнего сита, отводятся по каналу *13*. При вращении




мотора происходит непрерывное встряхивание всех сит, ускоряющее процесс просеивания. Просеянные частицы с помощью конич. перегородки *14* ссыпаются на центральную часть нижележащего сита. Описана также конструкция узла крепления сит, позволяющая значительно уменьшить их износ. Б. Сумм

**См. также:** Смесители 33245. Фильтры 34159. Измерение т-р в холодильной технике 32796. Дробилки 33248. Опытная установка для экстракции и дистилляции 33680. Трубопроводы из пластмасс 34408

## КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

32778. **Новые приборы, применяемые в системах автоматического регулирования (в химической промышленности). Оно,** Бэссацу кагаку когё, 1957, **1**, № 1, 159—170 (японск.)

32779. **Применение измерительных приборов в цементной промышленности. Исобэ,** Бэссацу кагаку когё, 1957, **1**, № 1, 92—107 (японск.)

32780. **Контрольно-измерительное и регулирующее оборудование для нефтехимической промышленности. Уоршоу** (Electronic instrumentation and control equipment for the petro-chemical industries. Warshaw N. C.), Brit. Petrol. Equipm. News, 1957, **6**, № 2, 53—58 (англ.)

Основным элементом системы электронной передачи и автоматич. регулирования, разработанной фирмой Evershed and Vignoles Ltd, является датчик, предназначенный для преобразования перемещения измерительного элемента в пропорциональный этому перемещению электрич. ток. При этом перемещение чувствительного элемента закручивает измерительную пружину датчика, а усилие этой пружины компенсируется втягивающим усилием катушки электромагнита обратной связи. Достижение баланса определяется по размыканию контактов датчика, которые управляют сеточной цепью электронного усилителя, в анодной цепи которого включены выходная нагрузка и катушка обратной связи. При установке в датчике постоянного магнита втягивающее усилие катушки обратной связи линейно, и выходной ток пропорционален перемещению чувствительного элемента. При установке электромагнита усилие изменяется пропорционально квадрату перемещения, и выходной ток пропорционален корню квадратному из перемещения. Последнее применяется для спрямления шкал дроссельных расходомеров. Так как токи, протекающие через датчик, незначительны, его можно считать искробезопасным. Приведены принципиальные схемы применения указанных датчиков для поплавковых регуляторов уровня, мембранных дифманометров, сильфонных и геликоидальных манометров и счетно-решающего устройства для автоматич. внесения в показания расходомеров поправок на давление и т-ру газа. Для целей автоматич. регулирования разработано спец. устройство, позволяющее получать изодромное регулирование и предварение. В этом электронном устройстве применены катодные повторители и спец. контура связи, обеспечивающие возможность плавной установки диапазона дросселирования в пределах от 5 до 325%, времени изодрома — от 3 до 1800 сек. и времени предварения — от 0 до 3 мин. При этом время изодрома определяется *RC*-контурами в сеточной цепи выходного катодного повторителя, а время предварения — таким же контуром в цепи катода этой же лампы. Имеются также спец. преобразователи — позиционеры для перехода на гидравлич. или пневматич. регулирующие клапаны. Спец. устройство разработано для дистанционного измерения уровня жидкостей в хранилищах. Точность измерения 2,5 *мм* при шкале 18 *м*. И. Ихлов

32781. **Электрооборудование химических заводов и автоматическое регулирование. Индэ, Китаяма,** Дэнки кайсан, 1957, **25**, № 8, 1295—1300 (японск.)

32782. **Техника измерения и регулирования в нефтепереработке. Киттель, Кундт** (Meß- und Regeltechnik in der Erdölverarbeitung. Kittel Alfred, Kundt Werner), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 10, 678—683 (нем.)

Описание основных методов измерения уровня жидкости, т-ры, давления, расхода, плотности, а также датчиков-преобразователей для пневматич. передачи показаний. Показывается область применения различных модификаций регуляторов. Приводятся примеры применения каскадного регулирования. Указывается на целесообразность применения новейших типов пневматич. беспружинных приводов двухстороннего действия, позволяющих значительно увеличить перестановочные усилия, и исполнительных механизмов с пневматич. мотором. Последние позволяют оставлять регулирующий орган в рабочем положении при исчезновении давления воздуха. В особо ответственных случаях в линию сжатого воздуха к регулирующему клапану устанавливают аварийные защитные клапаны, сбрасывающие давление из этой линии при аварии, в результате чего клапаны принимают положение безопасности. И. Ихлов

32783. **О конструировании и применении взрывобезопасных контрольно-измерительных и регулирующих приборов. Гем** (Über den Bau und die Verwendung von explosionsgeschützten Meß- und Regelgeräten. Gehm K.-H.), Regelungstechnik, 1957, **5**, № 11, 421—424 (нем.; рез. англ.)

Предлагаемая работа представляет дополнение к указаниям VDE 0171/9,57 и VDE 0169/9,57 о конструировании и применении контрольно-измерительных и регулирующих приборов во взрывоопасных производственных условиях. Особое внимание обращено на требования к видам защиты электрич. цепей. Даются указания по обеспечению взрывобезопасности в схе-

мах, использующих такие элементы, как конденсаторы, фотосопротивления, фотоэлементы, селеновые выпрямители, транзисторы, термоэлементы, электронные лампы и т. д. М. Людмирский

32784. **Вычислительные машины в производственном учете. Херши, Шварц** (Computers in management cost accounting. Hershey R. L., Schwartz C. R.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 7, 333—337 (англ.)

Описывается применение вычислительных машин для учета произ-ва на хим. з-дах. В. Коган

32785. **Измерение и регулирование уровня жидкости термисторами. Собл** (Measurement and control of liquid level by thermistors. Soble A. B.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 9, 444—446 (англ.)

Приведена простейшая схема сигнализации положения уровня жидкости при помощи термисторов. Для этой цели последовательно и параллельно термисторам включены лампы накаливания. Ток, проходящий через термисторы, нагревает их, в результате чего их сопротивление падает. При погружении термистора в жидкость происходит охлаждение термистора и лампа, включенная последовательно с ним, гаснет, а включенная параллельно — загорается, тем самым сигнализируя прохождение уровня через заданную точку. Применив следящую систему, можно, пользуясь изменением сопротивления термистора, устанавливать его сервомотором на линии уровня жидкости и отсчитывать уровень по положению барабана этой следящей системы. Включив последовательно с термисторами электромагнитные клапаны, можно автоматически регулировать уровень, закрывая клапан входа жидкости (при повышении уровня) или клапан выхода (при понижении уровня). Для повышения эффективности работы схемы в нее включены также металлич. сопротивления, которые при погружении в жидкость уменьшают свое сопротивление. И. Ихлов

32786. **Контроль и регулирование заполнения резервуаров с помощью погружных электродов. Кребс** (Überwachung und Steuerung von Tankinhalten mit Tauchelektroden. Krebs Walter), Schiffbautechnik, 1957, **7**, № 8, 473—474 (нем.)

Для дискретного контроля и двухпозиционного регулирования уровня жидкости в стационарных резервуарах и резервуарах, транспортируемых на судах, предлагается применять погружные электроды. Погружной электрод вводится в резервуар через сальниковое уплотнение таким образом, чтобы весь его стержень (за исключением контактирующей с жидкостью головки) находился в герметичной трубе из диэлектрика. В качестве материала для контактной головки рекомендуется применять свинец. Напряжение питания схемы 12 *в*. Другим электродом является корпус резервуара. Замыкание электродов происходит через рабочую жидкость. Автором отмечается, что питание схемы следует производить переменным током, так как в противном случае вследствие электролиза жидкости может образоваться взрывоопасная смесь (особенно в закрытых резервуарах), которая дает вспышку при искрении в момент замыкания (размыкания) электрода. Приводятся схемы регулирования и сигнализации уровня в цистернах. М. Людмирский

32787. **Измерения уровня тяжелой воды в атомном реакторе. Вейлль, Фридлинг** (Problèmes de la mesure du niveau d'eau lourde dans un réacteur nucléaire. Weill Jacky, Friedling Georges), Automatisme, 1956, **1**, № 9, 315—321 (франц.)

Кратко рассмотрены общепринятые методы измерения уровня жидкости. Последние, однако, не пригодны для измерения уровня тяжелой воды в атомном реакторе ввиду следующих особых требований к методу измерения: а) высокая точность (± 0,5 *мм*) при пределе измерения 0—2 *м* и большой протяженности линий телепередачи; б) надежная работа при почти полном отсутствии обслуживания; в) полная автоматизация процесса измерения; г) взрывобезопасность. Предложена схема нового уровнемера, контактного типа, измерительное устройство которого состоит из щупа, следящего за уровнем жидкости и подвешенного на нерастяжимой нити, наматываемой на барабан. Последний приводится во вращение реверсивным двигателем постоянного тока, управляемым электронным реле с магнитным пускателем. Положение щупа передается реостатными датчиками измерительному прибору. Погрешность схемы вместе со вторичным прибором не превышает ± 0,5 *мм*. З. Хаимский

32788. **Измерение скорости потока, разности уровней и удельного веса. Велдхёйзен** (Measuring rate of flow, level difference and specific weight. Veldhüizen F.), Philips Serv. Sci. and Ind., 1956, **3**, № 4, 68—73 (англ.; рез. франц., нем.)

Описана конструкция и области применения датчика разности давлений фирмы Philips, представляющего собой мембранный дифманометр с электрич. дистанционной передачей с помощью проволочных тензометров. А. Леонов

32789. **Приборы для измерения расхода. Кумз, Де-Паскуале** (Flow measuring devices. Combes J. J., De Pasquale M. J.), Automation, 1957, **4**, № 9, 47—60 (англ.)

Приводятся основные требования к расходомерам и области их применения. Кратко описаны с указанием основных достоинств и недостатков расходомеры: а) переменного перепада (диафрагмы, сопла, трубки Вентури, трубки Пито, расходомерные трубки); б) переменного сечения (ротаметры); в) магнитные; г) объемные (с вращающимся поршнем, с поступательным движением поршня, дисковые, коловратные); д) переливные; е) дозирующие насосы; ж) турбинные; з) с использованием эффекта Кориолиса; и) жироскопич.; к) термич.; л) ультразвуковые; м) радиоактивные (по методу меченых атомов). Из дроссельных расходомеров наиболее интересны расходомерные симметрич. трубки, позволяющие измерять расход переменного направления и с малой потерей давления. Расходомеры, использующие эффект Кориолиса, обладают большим быстродействием, линейной характеристикой и возможностью работы с газами, жидкостями, сыпучими материалами, а также с пульпами. Расходомер с внешней нагревательной катушкой, в котором измеряется кол-во энергии, подводимой к нагревателю для того, чтобы поддерживать постоянную разность т-ры между точками до и после нагревателя, обладает такими же достоинствами и, кроме того, не вносит никаких изменений в измеряемый расход, не требует контакта с измеряемой средой и пригоден для измерения пульсирующих расходов. И. Ихлов

32790. **Измерение расхода с помощью дроссельных устройств и поплавковых расходомеров постоянного перепада. Хардебек** (Staurandmessungen mit Schwimmerströmungsmessern. Hardebeck Carl), Maschinenmarkt, 1957, **63**, № 93, 7—8 (нем.)

Если к импульсным линиям диафрагмы, сопла или трубы Вентури присоединить через маленькую диафрагму поплавковый расходомер постоянного перепада (ротаметр), получим измеритель расхода с равномерной шкалой. При измерении расхода газов такой прибор измеряет объемный расход вне зависимости от давления в трубопроводе. Диафрагма в линии ротаметра выбирается такого размера, что при миним. расходе через основную диафрагму перепад на ней немного больше перепада на ротаметре. Такой метод измерения особенно пригоден для целей дистанционной передачи и регулирования. При длинных импульсных линиях их сечение выбирается достаточно боль-

шим, чтобы перепадом давления в них можно было пренебречь. И. Ихлов

**32791. Расходомер. Мацусиро, Симода** (Matsushiro Masamitsu, Shimoda Yasuo), Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1956, 6, № 11, 529—532 (японск.; рез. англ.)

Описаны принцип действия и конструкция расходомера нового типа. Потеря давления в расходомере и влияние вязкости жидкости на его показания ничтожны. Расходомер пригоден для измерения потока жидкости, содержащей взвешенные частицы. Г. Людмирская

**32792. История и принцип действия магнитного расходомера. Бабкок** (History and operating principles of the magnetic flow meter. Babcock Russell H.), J. New England Water Works Assoc., 1957, 71, № 3, 243—250 (англ.)

Приводится описание конструкции и принципа действия и основная ф-ла магнитного расходомера. Отмечается, что в случае применения 8-дюймового расходомера жидкость должна иметь проводимость не менее 50 *μмо*, иначе при отсутствии потока в линии имеет место значительный дрейф нуля. К преимуществам магнитного расходомера относится его малое гидравлич. сопротивление, большая чувствительность, экономичность и пригодность к измерению жидкостей, содержащих много твердых в-в, на основании чего прибор применяется в областях бумажного произ-ва, обработки сточных вод и шламов. Г. Людмирская

**32793. Измерение расхода в открытых каналах. Кьюсик** (Open channel flow measurement. Cusick C. F.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 9, 1078—1082 (англ.)

Для измерения расхода в открытых каналах пользуются переливами или лотками Паршаля. В обоих случаях ур-ние расхода имеет вид: $Q = KwH^n$, где $Q$ — объемный расход жидкости; $w$ — ширина лотка или перелива; $K$ и $n$ — постоянные коэф., зависящие от геометрич. размеров. Приведены значения этих коэф. для различных форм перелива (прямоугольной, треугольной с 90 и 60° и трапецеидальной) и для лотков различной ширины. Трапецеидальная форма перелива является видоизменением прямоугольной, и небольшие скосы краев перелива компенсируют изменение коэф. расхода за счет изменения формы струи у краев. Прямоугольные переливы применяют для диапазонов измерений от 0—1 до 0—40 *м³/мин*. Треугольные — от 0—0,55 до 0—8 *м³/мин*. Лотки — от 0 до 0,55 *м³/мин* и более. Приведены основные геометрич. размеры этих устройств. Особое внимание уделяется подходу струи к месту сужения. Измерение возникающего повышения уровня производят в спец. колодце, соединенном с переливом посредством соединительной трубы. Расстояние от выходного отверстия этой трубы до сужения должно быть ≥ 1 *м*. В качестве вторичного прибора рекомендуется поплавковый уровнемер с диапазонами измерения 0—150 и 0—750 *мм*. И. Ихлов

**32794. Методы калибровки газовых счетчиков большой производительности. Часть I. Вада, Хосака, Кимура, Такакура** (Wada Isao, Hosaka Kozi, Kimura Yuichi, Takakura Tsukasa), Тюо кэйрё кэнтэйсё хококу, Rept. Centr. Inspect. Inst. Weights and Measures, Tokyo, 1957, 6, № 1, 425—434 (японск.; рез. англ.)

Исследование метода калибровки газовых счетчиков большой производительности с помощью газгольдера и мокрого газового счетчика показало, что точность, достигаемая этим методом, зависит только от точности мокрого газового счетчика. Было найдено, что т-ра газа в барабане отличалась от т-ры воды, за исключением тех случаев, когда т-ра газа измерялась в непосредственной близости от выходного отверстия барабана или средние значения т-р газа и воды измерялись при скорости газового потока, не превышающей 50 *м³/час*. Г. Людмирская

**32795. Регистрирующий термометр высокой чувствительности. Фуруя, Камогари** (Furuya Naomi, Kamogari Motohiko), Яманаси дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Yamanashi Univ., 1956, № 7, 11—14 (японск.; рез. англ.)

Для регистрации т-ры с высокой чувствительностью (до 0,01°) в качестве чувствительного элемента применен термистор, включенный в мостовую схему. Небаланс моста усиливается электронным и магнитным усилителями и подается на регистрирующий прибор. Г. Людмирская

**32796. Измерение температур в холодильной технике. Целль** (Temperaturmeßprobleme in der Kältetechnik. Zell Hans Georg), Kälte, 1957, 10, № 9, 356 (нем.)

Обсуждаются преимущества использования в промышленных условиях полупроводниковых термометров сопротивления типа «Термофил» для измерения т-р в интервале (—50) — (—160°). А. Каган

**32797. Счетчик потери тепла стенками холодильников. Каммерер** (Kälteverlustzähler für Kühlhauswände. Cammerer Fr. C.), Kältetechnik, 1957, 9, № 11, 354—357 (нем.; рез. англ., франц.)

Для измерения потерь тепла через стенки холодильных камер разработан спец. прибор (П), измеряющий т-ру или разность т-р при помощи термопары. В П применен фотокомпенсационный усилитель, на выходе которого включены счетчик (С) и милливольтметр. В качестве С лучше всего подходит электролитич. С, обладающий высокой степенью точности даже при самых малых токах. Однако для облегчения обслуживания П в нем установлен моторный С. Для уменьшения погрешности при малых токах к С приложено постоянное смещение, выводящее С на линейный участок его характеристики. При этом из показаний С следует вычитать постоянную величину. В П замонтирован С времени (емк. до 10 000 час.). Диапазон измерения П от 2 до 15 *ккал/м² час*. Измеряемая т. э. д. с. до 5 *мв*. Точность компенсатора 1%, счетчика 0,2%, милливольтметра 1,5%. При этом при потерях тепла от 25 000 до 50 000 *ккал/м²* в год погрешность измерения составит 1000 *ккал/м²*. И. Ихлов

**32798. Возможности автоматизации производственных анализов. Фурман** (Möglichkeiten der Automatisierung bei der Betriebsanalyse. Fuhrmann H.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 20, 678—680 (нем.)

Приводятся основные требования к автоматич. анализаторам и схемы с краткими описаниями анализаторов типа «Силикометр» и «Хромолюкс С». Первый анализатор представляет собой автоматич. титратор с тремя дозаторами для подачи титруемой, титрующей и индикаторной жидкостей. Определение конечной точки титрования производится фотоэлектрич. колориметром. Второй прибор предназначен для определения микроконцентраций газовых примесей. Анализируемый газ проходит через смеситель, где протекает соответствующий реактив, изменяющий свою окраску под действием измеряемого компонента. Окрашенная жидкость фотометрируется в автоматич. фотоэлектрич. колориметре. Прибор обладает высокой избирательностью и может быть применен для определения $SO_2$, $O_3$, $H_2S$ и $Cl_2$. И. Ихлов

**32799. О некоторых приборах для автоматики. Везер** (Über einige Meßgeräte für Automatik-Verfahren. Ein Beitrag zur INTERKAMA. Waeser Bruno), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 23, 688—690 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Фирма Sigrist & Weiss A. G. выпустила фотоколориметр для определения цветности, мутности и конц-ии

жидкостей, газов и паров. Прибор работает по нулевому методу. В оптич. канал сравнительной кюветы прибора автоматически вводится диафрагма так, что интенсивности света в этом канале и на выходе из рабочей кюветы равны. Прибор имеет шкалу барабанного типа и устройства для регистрации и сигнализации. Фирма Epprecht A. G. выпустила прибор для снятия реограмм тиксотропных жидкостей («Реомат» 15). Прибор ротационного типа с 16 скоростями от 0 до 352 об/мин. и набором сменных стаканчиков и наконечников. Наличие фиксированных скоростей позволяет точно определять вязкость при возрастании и при уменьшении скорости вращения. Аналогичный вискозиметр выпущен фирмой Gebr. Haake K. G. («Ротовиско»). Этим прибором исследовались свойства поливинилацетатного латекса с умягчителями и без них.
И. Ихлов

32800. **Методы измерения влажности. Кобаяси,** Кобунси, 1957, 6, № 65, 416—421 (японск.)

32801. **Исследование конического ротационного вискозиметра. Накагава, Окуда, Сихо, Йосимура** (Nakagawa Y., Okuda S., Shiho H., Yoshimura S.), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 6, 351—357 (японск.; рез. англ.)

С целью исключения граничного эффекта, имеющего место при использовании цилиндрич. ротационного вискозиметра (В), был сконструирован конич. ротационный В, состоящий из двух коаксиальных конусов внутреннего и внешнего с углом раскрытия $\Theta_0$ и $\Theta_1$ соответственно. Конусы расположены острием вниз и образуют кольцевой зазор, увеличивающийся кверху. Внешний конус вращается мотором. Крутящий момент $M$, увлекающий внутренний конус, определяется по углу закручивания нити с помощью зеркала и светового зайчика, проектируемого на шкалу. Вязкость $\eta$ определяется из ур-ния: $M = 8\pi^2 N t_1^2 t_0^2 V_0 N h^3 \eta / 3 H t_1 (t_1^2 - t_0^2)$, где $t_1 = \mathrm{tg}\Theta_1$, $t_0 = \mathrm{tg}\Theta_0$, $V_0$ — окружная скорость внутреннего конуса у периферии основания, $N$ — число оборотов внешнего конуса в сек, $h$ — глубина погружения внутреннего конуса в жидкость, $H$ — высота внутреннего конуса. Опытные данные хорошо согласуются с теоретически вычисленными как для жидкостей с малой $\eta$, так для жидкостей с большой $\eta$. Наилучшие результаты достигнуты при $h = H$.
З. Х.

32802. **Промышленное применение потенциометрии. Гоша** (Industrielle Anwendungen der Potentiometrie. Gauchat Ch. L.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 11, 701—708 (нем.; рез. англ., франц.)

При работе pH-метров в производственных условиях основными проблемами являются: а) защита сравнительного электрода от проникновения измеряемого р-ра; б) защита стеклянного электрода от отложений, которые оседают на электрод и изолируют его от измеряемого р-ра; в) механич. защита стеклянных деталей; г) обеспечение высокой изоляции и хорошей экранировки соединительного кабеля. Показаны примеры исполнения и применения pH-метров, помещенных в литые корпуса, со спец. напорным сосудом для р-ра KCl и с механич. очисткой стеклянного электрода. Наилучшая очистка получается при помощи резиновой шайбы, одеваемой на стеклянный электрод. Шайба приводится в колебательное движение от кулачка, вращаемого мотором. Для облегчения эксплуатации pH-метров разработаны спец. приборы, позволяющие контролировать изоляцию кабеля и работу усилителя.
И. Ихлов

32803. **Магнитный газоанализатор на кислород «Магнос-5». Оно** (Ono Hironori), Дэнрёку гидзюцу кэнкюсё сёхо, J. Techn. Res. Lab., 1956, 6, № 4—5, 50—57 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты испытаний прибора.
Г. Людмирская

32804. **Элементы и линии связи техники регулирования. Зюсс** (Bausteine und Übertragungswege der Regelungstechnik. Süß R.), Energie (BRD), 1957, 9, № 10, 400—406 (нем.)

Рассмотрены основные типы автоматич. регуляторов. Приведены принципиальные схемы некоторых типов регуляторов и сравнительные качества пневматич., электропневматич., гидравлич., электрогидравлич. и электрич. регуляторов.
И. Ихлов

32805. **Пневматические компенсационные регуляторы. Крецшмер** (Pneumatische Kraftvergleichsregler. Kretzschmer Fr.), Regelungstechnik, 1957, 5, № 9, 316—319 (нем.)

Рассматриваются принцип действия и схемы нескольких пневматич. усилителей давления в интервале от 50 до 2000 *мм* вод. ст. В зависимости от параметров усилителей коэф. усиления может быть от 1 до 1000. Приводятся описание и структурная схема пневматич. компенсационного регулятора и подробно излагается порядок операций при включении его в схему регулирования с установкой требуемых по динамич. характеристикам процесса пределов пропорциональности, времени изодрома и величины предварения. Отмечается важность правильного выбора величины проходного сечения и рабочей характеристики регулирующего клапана на качество процесса регулирования. Для изменения характеристики клапана в зависимости от требований процесса автором предлагается изменять профиль плунжера и окон в золотнике, а также устанавливать байпасы.
М. Людмирский

32806. **Примеры автоматического регулирования в химической промышленности. Арая,** Бэссацу кагаку когё, 1957, 1, № 1, 200—206 (японск.)

32807. **Регулирование процессов получения растворов. Яйсле** (Die Wärmeregelung des Lösebetriebes. Jaisle Josef), Kali und Steinsalz, 1957, 2, № 4, 138—141 (нем.)

Описана схема автоматич. регулирования т-ры в произ-ве хлористого калия. В качестве теплоносителя используется обратный пар паровых турбин. Для улучшения динамики процесса регулирования в регулирующем автоматич. компенсационном мосте с падающей дужкой используется термич. обратная связь.
М. Людмирский

32808. **Автоматизация в бумажном производстве. Кетчум, Седжуик** (The trend is toward automation. Ketchum L. D., Sedgwick P. W.), Canad. Chem. Process., 1957, 41, № 9, 118, 120, 122, 124 (англ.)

Рассматриваются схемы и преимущества автоматизации в массных отделах.
И. Ихлов

---

32809 П. **Датчик для измерения уровня или удельного веса жидкостей. Лери** (Dispositif de mesure de niveaux ou de densités de liquides. Lehry Jean-Marie-Pierre). Франц. пат. 1125540, 31.10.56

Датчик состоит из гибкого резервуара (резиновый мешочек, сильфон и пр.), заключенного в перфорированный защитный кожух и соединенного в верхнем конце с вертикальной трубкой. Датчик, наполненный электропроводной жидкостью, фиксируется в сосуде, в котором измеряют уровень, при этом высота электропроводной жидкости в трубке будет соответствовать статич. напору в точке расположения измерительного резервуара. Для определения уровня жидкости в трубке можно использовать спираль, находящуюся по оси трубки, и измерять сопротивление витков, не замкнутых жидкостью, или другие электрич. методы. В трубке также можно поместить любое число элементов, дающих импульс, который может быть использован для сигнализации и других целей. Датчик можно укрепить на поплавке и использовать для измерения уд. веса.
З. Хаимский

**32810 П. Электрический микроманометр** (Micromanomètre électrique) [Cie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines à Gaz]. Франц. пат. 1126505, 26.11.56

Датчик микроманометра состоит из двух параллельных мембран, образующих замкнутую полость, заполненную непроводящей жидкостью. Против центра каждой мембраны расположена пара катушек, плоскости витков которых параллельны мембране. С внутренней стороны в центре мембраны прикреплены две металлич. пластины, приближение которых под действием внешнего давления к паре катушек изменяет их взаимную индукцию. Измеряемая разность давления подается на внешние стороны мембран. Измерительные катушки включены в мостик Уитстона, питаемый переменным током (1000 *гц*), каждое плечо которого представляет собой колебательный контур, настроенный на частоту питания, и состоит из одной измерительной и одной регулировочной катушек, включенных последовательно, и конденсатора, включенного параллельно всему плечу. Катушки одной пары включены в противоположные плечи. В измерительную диагональ моста включены усилитель и измерительный прибор. Регулировка моста осуществляется изменением частоты источника, что особенно выгодно при необходимости изменения чувствительности схемы или измерении небольших пульсаций большого давления. При измерении пульсирующего расхода на выходе усилителя включается детектор. Для изменения чувствительности прибора можно также менять коэф. усиления усилителя. Прибор может измерять разности давлений порядка долей *мм* вод. ст.

З. Хаимский

**32811 П. Автоматическое регулирование подвода тепла в аппаратах разделения жидкостей. Стэнли, Уикс** (Liquid contacting apparatus with automatic heat control. Stanley Clyde P., Weeks Richard W.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2762761, 11.09.56

Предлагается система автоматич. регулирования процессов фракционирования по плотномеру. Плотномер весового типа включается между соответствующими тарелками аппарата и управляет подачей тепла (пара) для поддержания постоянной плотности жидкости на данной тарелке аппарата. Регулирование пневматическое.

И. Ихлов

**32812 П. Прибор для определения точки росы. Хартман** (Dew point tester. Hartmann William A.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2758470, 14.08.56

Предлагается прибор для определения точки росы углеводородов, в частности паровой фазы сжиженного нефтяного газа. Точка росы газа определяется по показаниям термометра в момент помутнения зеркальной поверхности.

И. Ихлов

**32813 П. Система детектирования инфракрасных лучей, стабилизированная импульсами. Скарстром** (Pulsed stabilized infra-red detection system. Skarstrom Charles W.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2758215, 7.08.56

Газоанализаторы ИК-излучения с негативной фильтрацией и лучеприемником в виде термостолбика весьма чувствительны к колебаниям т-ры. Предлагается стабилизация такого газоанализатора путем периодич. прерывания тока излучателей. При этом на лучеприемник попадает пульсирующее излучение. Применив усилитель переменного тока, можно исключить медленные флуктуации и этим самым стабилизировать работу газоанализатора. Для повышения стабильности на входе усилителя включен последовательно конденсатор, а между выходом и входом усилителя включена цепочка *RC* обратной связи, чем значительно снижаются помехи. При включении на выходе усилителя балансирного сервомотора, управляющего заслонкой в одном из оптич. каналов, получают компенсационную схему высокой стабильности.

И. Ихлов

---

**См. также:** Толщиномер для металлических покрытий 33159. Радиоактивный уровнемер 33839. Плотномеры для жидкостей 34109. Влагомер для торфа 33800. Газоанализаторы 32292. Автоматический титратор 32286, 32305. Применение счетных машин для расчета ректификационных колонн 32733. Автоматизация гальванических цехов 33161. Аналитический контроль производств в азотной пром-сти 33061. Автоматизация обжига керамических изделий 33247. Автоматизация целлюлозно-бумажного производства 34674. Автоматическое регулирование концентрации бумажной массы в жидком потоке 34677. Контроль pH в бумажном производстве. Автоматическое регулирование на сахарных заводах 34111. Автоматическое регулирование процесса производства сыра 34302

## КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

**32814. Коррозия. Каваками,** Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan. Inst. Metals, 1957, **21**, № 4, A133—A135 (японск.)

**32815. Упрощенная теория коррозии. Спеллер** (Una teoria semplificata della corrosione. Speller F. N.), Pitture e vernici, 1957, **13**, № 5, 335—339 (итал.)

Описан механизм коррозии металлич. конструкций, а также меры предотвращения ее. Приводятся примеры практич. применения описанной теории.

Я. Лапин

**32816. Общие соображения по теории коррозии. Пьонтелли** (Aspects généraux de la théorie de la corrosion. Piontelli R.), Corros. et anticorros., 1957, **5**, № 9, 241—243. Discuss., 243 (франц.)

Автор представляет в математич. форме основные положения теории коррозии и дает определения для катодной защиты без приложения тока и с током извне для условий, в которых практически нет коррозии, определяемых при анодных сопротивлениях пассивностью металла, при катодных — как отсутствие воздействия вследствие катодного рассеяния.

Т. Шалаева

**32817. О текстуре в железной окалине. IX. Электронографическое исследование текстур в слое гематита на разных этапах окисления железа в воздухе. Архаров В. И., Борисов Б. С.,** Физ. металлов и металловедение, 1957, **4**, № 1, 76—83

Проведенное систематич. электронографич. исследование текстур в оксидных пленках, образующихся при окислении Fe при 300—900° и выдержках от 5 мин. до 48 час., показало, что после образования первичной пленки $\gamma$-$Fe_2O_3$ образуется слой гематита. Рост слоя гематита идет на его внутренней стороне за счет диффузии кислорода извне и сопровождается накоплением напряжений, обусловливающих фазовый самонаклеп, который и вызывает рекристаллизацию, в результате которой зерна гематита укрупняются. Утолщение гематита обусловливает возможность образования слоя магнетита между металлом и слоем гематита. При т-рах выше нижней температурной границы устойчивости вюстита между металлом и слоем магнетита может образовываться вюстит. Происходящая перестройка поверхностного слоя гематита открывает возможность усиленной диффузии Fe в наружном направлении. Всем этим изменениям соответствуют оп-

ределенные текстуры. Приводится истолкование всех наблюдаемых изменений с точки зрения преобладающего значения диффузии кислорода на ранних стадиях окисления и преобладающего значения диффузии металла после перестройки $\alpha'' \rightarrow \alpha'''$ в поверхностной зоне гематитового слоя. Отмечается большое значение самонаклепа образующихся кристалликов. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 56573. И. Левин

32818. **Коррозионное растрескивание болтов из высокопрочного материала при воздействии сероводорода. Уоррен, Бекман** (Sulfide corrosion cracking of high strength bolting material. Warren Donald, Beckman G. W.), Corrosion, 1957, **13**, № 10, 33—48 (англ.)

Болты (Б) из стали 4140 состава (в %): C 0,41, Cr 0,87, Mo 0,12, Mn 0,80, Si 0,20 и S 0,06 испытывались в $H_2S$-$H_2O$ (I) при 20—120° и 1—17 *ата* в течение 3000 час. Б вставлялись в отверстия, просверленные в стальной полосе или в отдельные муфты. Эти полосы и муфты просверливались также в поперечном направлении для доступа агрессивной среды к Б. Гайки затягивались для создания различных нагрузок. Последние измерялись по удлинению Б или по сжатию муфт. Б предварительно подвергались термообработке с целью придания твердости от $R_c$ — 20 до $R_c$ — 55. Склонность к коррозионному растрескиванию (СКР) оказалась тем больше, чем больше твердость Б, чем больше нагрузка и пластич. деформация и чем ниже т-ра испытания. В отсутствие пластич. деформации при твердости ниже $R_c$ 27 не происходит разрушения Б, даже при нагрузках, приближающихся по величине к пределу текучести. При повышении твердости выше $R_c$ 27 понижается соответственно предельная величина нагрузки, ниже которой не происходит СКР Б. Предварительная пластич. деформация снижает предельную величину твердости, при которой возникает СКР Б с $R_c$ 27 до $R_c$ 22 и усиливается эта СКР при $R_c$ 27—33. Повышение т-ры испытания от 40 до 120° сильно уменьшает СКР. Изменение давления от 1 до 17 *ата* мало влияет на этот процесс. Продолжительность испытания до наступления растрескивания сильно уменьшается с увеличением твердости. При увеличении нагрузки и пластич. деформации она также уменьшается, но в меньшей степени. Испытание металлич. защитных покрытий показало, что Cd, Zn, Pb, Cr и латунь не защищают от СКР в среде I. Достаточную защиту дает гальванопокрытие никелем толщиной 125 μ. Добавка в жидкую фазу замедлителей коррозии (тетраэтиленпентамина и «Дуомина Т») снижает, но не устраняет СКР. Сплавы: инконель, инконель-X, R-монель-металл и отожженная сталь 316 (18/8 с Mo) совершенно не подвержены СКР в среде I.

Ю. Аронсон

32819. **Сопротивление межкристаллитной коррозии зоны сварки нестабилизированной стали типа 18-8. Немец** (Odporność na korozję międzykrystaliczną połączeń spawanych z niestabilizowanych stali typu 18-8. Nemec Józef), Hutnik (Polska), 1957, **24**, № 9, 356—363 (польск.)

Общие соображения о причинах возникновения межкристаллитной коррозии (МК) в пришовной зоне сталей типа 18-8 и тех же сталей, легированных 1,5—2,5% Mo. Отмечается роль нагрева при 650°. Указывается, что склонность к МК является одним из показателей свариваемости металла. Описываются данные определения МК сварных образцов 4 марок нестабилизированных сталей; а) в кипящем 10%-ном р-ре $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 10% $H_2SO_4$; продолжительность испытания 100 час.; б) 10%-ном р-ре $HNO_3$ + 3% NaF, т-ра 80°, продолжительность 2 часа. После испытания образцы изгибались на 90°. Наличие трещин в месте изгиба являлось браковочным признаком. Установлено: 1) водяное охлаждение в процессе сварки значительно уменьшает склонность пришовной зоны к МК; 2) для сталей, содержащих до 0,07% C, водяное охлаждение полностью ликвидирует склонность к МК; 3) во всех случаях шов не проявлял склонности к МК; 4) метод нагрева образцов в р-ре $HNO_3$ с NaF является более эффективным, чем метод кипячения в сернокислом р-ре $CuSO_4$. Однако в первом случае имеет место разброс точек и несовпадение результатов испытании. Поэтому рекомендуется 2-й метод для определения склонности к МК. Ф. Сломянская

32820. **Активирование продуктов коррозии в первичных системах охлаждения ядерных силовых установок. Егер** (Aktivierung von Korrosionsprodukten im primären Kühlsystem von Kernkraftanlagen. Jaeger Th.), Maschinenbautechnik, 1957, 6, № 9, 495—505 (нем.)

Рассмотрены проблемы, связанные с возникновением индуцированной активности загрязнений, содержащихся в средах, охлаждающих реактор. Проведен обзор возможных источников излучения в реакторе во время его остановки. При применении в качестве конструкционных материалов нержавеющих и углеродистых сталей кратковременная активность охлаждающей среды вызывается содержащимися в ней продуктами коррозии. Большая часть активности вызывается наличием $Mn^{56}$ с периодом полураспада в течение 2,6 часа. Источниками длительной активности являются $Fe^{59}$ с периодом полураспада 45 дней и $Co^{60}$ с периодом полураспада в течение 5,3 года. Приведены ур-ния, позволяющие рассчитать равновесную конц-ию загрязнений в охлаждающей среде, кол-во их на стенках системы и требуемую производительность системы очистки во втором цикле. М. Кристаль

32821. **Нержавеющие стали. II. Внедрение нержавеющих сталей. Барю** (Les aciers inoxydables. II. Mise en oeuvre des aciers inoxydables. Barut V.), Rev. text., 1957, **56**, № 3, 186—193 (франц.)

Рассматриваются вопросы, связанные с применением нержавеющих сталей в текстильной пром-сти. Предпочтение отдается сталям аустенитного класса из-за легкости их деформации на холоду, хотя твердость их значительно возрастает вследствие наклепа. Увеличение содержания Ni способствует пластичности стали. Стали, легированные Ti и Nb, и сталь 18-8, легированная Mo, обрабатываются труднее, чем нелегированные углеродистые стали. Аустенитно-ферритные стали не способны к глубокой вытяжке. Рассмотрены особенности сварки сталей мартенситного, ферритного и аустенитного классов и необходимые при этом меры предосторожности. Приведены принципы различных технологич. процессов сварки (дуговая, в атмосфере аргона, атмосфере водорода, точечная, контактная без обмазки электродов и др.). Приведены соображения по пайке нержавеющих сталей Sn, Cu-Ag-припоями и сварке латунью. Показано, что нержавеющая сталь, нагретая до т-ры свыше 600°, теряет пассивность, так как на поверхности ее образуется окалина. Окисный слой после термообработки или сварки должен быть, во избежание коррозии во влажном воздухе или в воде, удален с поверхности деталей. Это достигается при т-рах, близких к кипению, в смеси водн. р-ров NaOH и $KMnO_4$ с последующим травлением в смеси $HNO_3$ и HF (к-ты) в течение 20 мин. при 60° или при этой т-ре в смеси $H_2SO_4$ и $HNO_3$ с последующей пассивацией в $HNO_3$ в течение нескольких минут при 10—20°. Этот же метод применим и для сталей аустенитного класса. Не рекомендуется полировка поверхностей деталей, предназначенных для эксплуатации в коррозионноактивных средах, особенно для листов стали, ранее подвергавшихся

спец. обработке. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 76126. И. Шварц

32822. **Снижение себестоимости в результате антикоррозионных мероприятий.** Дерунгс (Controlled corrosion cuts costs. Derungs W. A.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 9, 319—322 (англ.)

Рассматриваются вопросы борьбы с коррозией оборудования нефтеперерабатывающих з-дов, вызываемой сернистыми нефтями. Предложена схема нейтр-ции, состоящая в инжекции в поток поступающей нефти 3%-ного р-ра NaOH в смеси в 1 вес.% сырой нефти в кол-ве, установленном предварительным анализом. При этом нейтрализуется от 98 до 99% HCl (к-та) совместно с небольшим кол-вом $H_2S$. Для нейтр-ции паров $H_2S$, содержащих небольшое кол-во HCl, инжектируют 3%-ный р-р аммиака, который при нагревании выделяет газообразный $NH_3$, взаимодействующий с газообразными к-тами. Процесс контролируется pH водн. конденсата, который должен поддерживаться в пределах 7—8. Т-ра процесса 300°. В результате промышленного испытания предложенной схемы составлена таблица рекомендуемых конструктивных материалов. А. Лукинская

32823. **Коррозия в виде каверн на транспортных судах для перевозки сырой нефти.** Беккер, Дик (Lochfraß in Rohöltransportschiffen. Becker Gerhard, Dick Walther), Schiff und Hafen, 1957. 9, № 6, 510—518 (нем.)

Приводится описание коррозионных разрушений стенок танков главным образом каверн различной формы с отложенными продуктами коррозии около них. Приводится диаграмма, показывающая область содержания различных элементов в стали (Al, Cr, Cu, N, $O_2$, Mo, Sn, V, Ti), при которой наиболее вероятно образование каверн. Описываются испытания, проведенные для определения коррозионного действия сырой нефти при различном содержании воды, кислорода и морской воды, в присутствии и в отсутствие кислорода. Рассматриваются результаты испытаний, проведенных для определения влияния на коррозию состояния поверхности металла и, в частности, наличия прокатной окалины. В результате проведенных испытаний установлено, что основными факторами, вызывающими коррозию танков, являются совместное действие кавитации и кислородной коррозии. Рекомендуется осуществлять такую конструкцию грузовых отделений танков и палубных люков, при которой возможность образования каверн в танках уменьшается до минимума. В частности, люки должны быть расположены в танках так, чтобы расстояние между соплами промывочных наконечников и стенками, днищем и несущими частями танков было $\geqslant 2$ *м*. Кроме того, т-ра воды и давление струи должны поддерживаться на возможно более низком уровне. В. Притула

32824. **Коррозионные свойства некоторых почв Молдовы.** Савенку, Голгоцiу, Лука, Линде, Букур, Хынку (Acţiunea corozivă a cîtorva soluri din Moldova. Savencu Simion, Golgoţiu Tiberiu, Luca Angela, Linde Julieta, Bucur Ana, Hîncu Iancu), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1956, 2, № 3—4, 101—104 (рум.; рез. русск., франц.)

Приведена сравнительная характеристика агрессивности различных почв района Яссы по отношению к железу, чугуну и свинцу. Электрохим. измерения показали, что коррозия в условиях опытов носит исключительно электрохим. характер. Наименьшая коррозия наблюдается у стали, затем у чугуна и наибольшая — у свинца. Агрессивность лесных почв ниже, чем солончаковых. А. Матлис

32825. **Новые пути защиты железа от коррозии в почвах.** Маркович (Neue Wege des Korrosionsschutzes von Eisen in Böden. Markovic T.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 10, 596—602 (нем.)

Указывается, что агрессивность почвы (П) определяется главным образом ее физ. свойствами, в частности содержанием воды и доступом кислорода, и что при насыщении П водой коррозия металла должна резко замедлиться из-за создания сплошного водяного слоя, препятствующего доступу воздуха к поверхности металла. Приводятся общие ф-лы зависимости агрессивности П от отдельных факторов: содержания воды, кислорода, конц-ии водородных ионов и омич. сопротивления. Анализ этих ф-л позволяет использовать их для установления возможных новых путей защиты Fe в подземных условиях, а именно: защита трубопроводов при помощи Zn-анодов с одновременным обеспечением выгодного соотношения вода — П; защита стальных конструкций в П путем создания искусств. элемента дифференциальной аэрации, в котором аэрированный стальной электрод будет анодом; защита металла насыщением П водой с повышением эффективности такой защиты при помощи замедлителей коррозии. Дается предлагаемая схема защиты подземного трубопровода протяженным Zn-анодом с добавочным увлажнением. Приводимый расчет показывает, что для дополнительного увлажнения П нужно добавить в течение года ~374 *т* воды на 1 *км*. При втором предложенном методе защиты в качестве защищающего анода применяется стальной лист, помещаемый на уровне водяного слоя, перекрывающего П. Применение замедлителей должно сопровождаться также насыщением П водой. В. Притула

32826. **Коррозия корпуса корабля. Причины и предотвращение.** Петракки (Corrosione esterna degli scafi. Cause e prevenzioni. Petracchi Gernando. Riv. marittima, 1957, Suppl. tecn., 176 p., ill.) (итал.)

32827. **Коррозия и защита корпусов судов.** Мор (Corrosione e protezione degli scafi. Mor E.), Pitture e vernici, 1957, 13, № 7, 461—462 (итал.)

Общие соображения о коррозии подводной части корпусов морских судов. Рассматривается характер физ.-хим. и биологич. воздействий на поверхность корпуса движущегося судна. Я. Лашин

32828. **Коррозия заклепок из Al-Mg-сплавов.** Угони (Ribattini corrosi di lega Al-Mg. Hugony E.), Riv. mecc., 1957, 8, № 162, 15 (итал.)

Приведены результаты исследования заклепок (З) из Al-Mg-сплава, взятых со спасательной шлюпки, корпус которой был изготовлен из сплава Al с содержанием 3,5% Mg. З содержали ~6% Mg, т. е. выше максимально допустимого предела (5,5%). Разрушение З объясняется повышенным содержанием Mg, а также тем, что они не были термически обработаны. Рекомендуется применение З из сплавов, содержащих 3,5% Mg, и отжиг их при 360° после изготовления. Я. Лашин

32829. **Защита от коррозии, вызываемой рассолами.** Маренж (La prévention des corrosions par les saumures. Maringe A.), Rev. prat. froid, 1957, 12, № 139, 20—24 (франц.)

Отмечается, что основными причинами коррозии оборудования холодильными рассолами (Р) являются аэрация, загрязнения Р и блуждающие токи. Присутствие в Р кислорода или $CO_2$ вызывает коррозию поверхности, свободной от жидкости. Для борьбы с коррозией применяют способ принудительного введения пузырьков воздуха в Р, усиливающих движение жидкости. В случае загрязнения Р образуются осадки или пористые отложения, в которых аккумулируется газ. Устранение этого явления осуществляется фильтрацией Р перед загрузкой и систематич. промывкой баков для Р. Для устранения вредных влияний блуждающих токов нужно тщательно изолировать друг от друга

аммиачную и рассольную линии и отдельные их участки. Т. Фабрикант

32830. **Коррозия аустенитной нержавеющей стали в серной кислоте. Фелпс, Вриленд** (Corrosion of austenitic stainless stepls in sulfuric acid. Phelps E. H., Vreeland D. C.), Corrosion, 1957, **13**, № 10, 21—26 (англ.)

Исследована скорость коррозии (СК) в $H_2SO_4$ семи марок Cr-Ni-стали, из которых 6 с содержанием (в %): Cr 17,8—19,2, Ni 9,0—13,4 с добавками Mo, Nb, Ti и без них, а одна с содержанием Cr 24,8 и Ni 22,0; при конц-ии $H_2SO_4$ 0,1—96% и 25—80°. Испытания проводились с пропусканием через к-ту воздуха или очищ. от $O_2$ азота. Результаты испытания показали, что в зависимости от условий испытания сталь находится либо в пассивном, либо в активном состоянии и СК ее либо ничтожна, либо очень велика. Переход из пассивного состояния в активное происходит довольно резко при относительно малом изменении конц-ии и т-ры. При 30° и пропускании воздуха все испытанные стали пассивны, при вытеснении воздуха азотом пассивность сохраняется при конц-ии к-ты до 1% и свыше 80%. При более высоких т-рах область пассивного состояния сокращается. Измерения потенциалов показали, что в пассивном состоянии потенциал стали положительнее, в активном отрицательнее насыщ. каломельного электрода. Однако совпадение между СК и величинами потенциалов при конц-ии к-ты > 30% неполное. Ю. Аронсон

32831. **Применение титана, циркония и тантала для предотвращения крровии. Ласби** (Titanium, zirconium and tantalum for control of corrosion. Lusby William E., Jr), Corrosion, 1957, **13**, № 10, 56—60 (англ.)

Общие сведения о коррозионной стойкости Ti, Zr, Ta и областях их применения и способах обработки. За последние 10 лет наибольшее применение нашел Ti. Меньше всего используется Ta, который частично вытесняется Zr, в частности для работы с HCl (к-та). Ю. Аронсон

32832. **Применение платины, палладия и серебра в химической аппаратуре. Уорик** (Noble metals in chemical engineering. Platinum, palladium, and silver. Warwick I. J.), Chem. Age, 1957, **78**, № 1994, 501—502 (англ.)

Наиболее часто применяется Ag, значительно реже, в особо жестких условиях — Pt, когда это возможно Pt заменяется на Pd. Приводятся примеры изготовления цельносеребряной аппаратуры, футеровки серебром, изготовления аппаратуры из мягкой стали, плакированной серебром, и применения гальванич. покрытий из Ag на деталях сложной конфигурации. Высокая точка плавления Pt и стойкость ее к окислению используется для изготовления Rh-Pt-сплава для термопар и нагревателей для высокотемпературных лабор. печей. Из благородных металлов изготовляют также нерастворимые аноды для некоторых электрохим. процессов. В. Лукинская

32833. **Проблема коррозии на химических заводах. 2. Защита при помощи цветных металлов. Химсуэрт, Хайнс** (Corrosion problems in chemical factories. 2. Non—ferrous metals as protectives. Himsworth F. R., Hines J. G.), Chem. Age, 1957, **77**, № 1963, 331—332 (англ.)

Рассмотрены условия применения Al, Cu, Ni, Pb, Ag, Ti и некоторых сплавов на их основе в агрессивных средах, а также вопросы защиты стали путем покрытия ее более стойкими металлами и сплавами. Затронуты и вопросы применения замедлителей коррозии и катодной защиты, а также вопросы щелевой коррозии, контакта разнородных металлов, коррозионной усталости и коррозионного растрескивания. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 73393. И. Левин

32834. **Испытание антикоррозионных свойств материалов (о применении титана). Хасэгава, Сасагути**, Кэйкиндзоку дзидай, 1957, № 276, 25—35 (японск.)

32835. **Средства для борьбы с коррозией. Донохью** (Materials to combat corrosion. Donohue D. A.), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 4, C22—C24 (англ.)

Приводится характеристика металлов, наиболее пригодных для изготовления теплообменников (конденсаторов), подвергающихся воздействию NaCl или соленой воды, $H_2S$, органич. к-т и др. Для высоких т-р и давлений рекомендуется применение легированных сталей, от малохромистых до нержавеющих в зависимости от т-ры. В последнее время все большее применение находит Al. Я. Лапин

32836. **Современные методы удаления окалины. Василевский** (Współczesne metody usuwania zendry. Wasilewski Eugeniusz), Budown. okręt., 1957, **2**, № 8, 194—195 (польск.)

Приводятся обзорные данные по травлению, применению замедлителей коррозии и опескоструиванию поверхности металла для окраски. Ф. Сломянская

32837. **Очистка и удаление ржавчины со стали. II. Этерен-Панхейзер** (Die Reinigung und Entrostung von Stahl (II). Oeteren-Panhäuser K. A. van), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 3, 89—96 (нем.)

Описана технология очистки поверхности стальных изделий от ржавчины, грязи, старой краски (опескоструиванием, пастами, травлением и обработкой изделий с помощью препаратов, содержащих фосфорную к-ту). Описано устройство компрессоров, применяемых для пескоструйной очистки, способы сушки песка, меры по охране труда. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 65222. М. Кристаль

32838. **Методы химического удаления ржавчины. Лукман** (Prüfung und Beurteilung der Verfahren für chemische Entrostung. Luckman Herbert), Seifen-Öle-Fette- Wachse, 1957, **83**, № 17, 491—494 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Расматриваются различные виды ржавчины, условия возникновения и методы ее удаления хим. способом. Очистка от ржавчины производится путем обработки корродированного железа при комнатной т-ре р-рами $H_2SO_4$, HCl, $H_3PO_4$, $H_2C_2O_4$ и HF с присадками и без них. Скорость удаления ржавчины р-рами $H_2SO_4$ невелика; HCl и $H_3PO_4$ действуют более интенсивно. Оптимальная конц-ия р-ра HCl 10—14%, $H_3PO_4$ 10—15%. HCl приводит к несколько большей потере основного металла, чем $H_3PO_4$, за счет взаимодействия образующегося $FeCl_3$ с Fe (по схеме: $2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2$). Основное преимущество $H_3PO_4$ состоит в том, что после обработки поверхности отпадает необходимость в ее тщательной промывке, поскольку остатки неотмытой к-ты образуют фосфат железа, не вызывающий последующей коррозии. $H_2C_2O_4$ целесообразно применять в смеси с $Al_2(SO_4)_3$ в связи с растворимостью оксалата железа в р-рах солей Al. Положительное влияние оказывают также небольшие добавки HCl или $H_2SO_4$. HF в качестве средства, удаляющего ржавчину, применяется редко, преимущественно в тех случаях, когда наряду с ржавчиной необходимо удалить песок с поверхности отливок. Л. Хилькевич

32839. **Способ травления химически стойких хромоникелевых и Cr-Ni-Mo-сталей. Науман, Кариус** (Ätzverfahren zur Unterscheidung von chemisch beständigen Chrom-Nickel- und Chrom-Nickel-Molybdän-Stählen. Naumann Friedrich Karl, Carius Wolfhard), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, **28**, № 10, 641—644 (нем.)

Приводится описание опытов по подбору режимов травления с целью получения разной травимости проволок, содержащих и не содержащих Mo. Применение смеси состава 1 ч. HCl (уд. в. 1,19), 1 ч. $H_2O$ и 1 ч. р-ра 30 *г/л* $K_4Fe(CN)_6$ при 50° позволяет отличать проволоку из стали типа X18H9, легированной Mo, от проволоки Cr-Ni-стали, не легированной Mo, благодаря резко окрашенному ферроцианиду на поверхности проволоки, не содержащей Mo. В. Шехтман

32840. **Кислотное травление нержавеющей стали. Фудзита**, Киндзоку, Metals, 1957, **27**, № 10, Suppl., 83—89 (японск.)

32841. **Электролитический метод быстрого удаления окалины. Нисимаки, Утияма**, Киндзоку, Metals, 1957, **27**, № 10, Suppl.,64—68 (японск.)

32842. **Обезжиривание и кислотное травление поверхности металлов. Осикири**, Киндзоку, Metals, 1957, **27**, № 10, Suppl., 76—82 (японск.)

32843. **Перспективы применения белой жести. Хор** (The future of tinplate. Hoare W. E.), Nat. Lithographer, 1957, **64**, № 3, 93—94 (англ.)

Описано применение Sn для покрытий. Л. Уваров

32844. **Наружная коррозия емкостей из луженой жести. Фоскетт** (La corrosione esterna dei contenitori in banda stagnata. Foskett A. C.), Ind. conserve, 1957, **32**, № 2, 111—114 (итал.)

Обзор факторов, влияющих на скорость внешней коррозии емкостей из луженой жести. Рассматривается коррозия, связанная с технологией изготовления, описаны условия хранения, меры предупреждения коррозии (замедлители коррозии, защитная упаковка и др.). Библ. 54 назв. Я. Лапин

32845. **Флюс, применяемый при нанесении алюминиевых покрытий. Ониси, Дои**, Киндзоку, Metals, 1957, **27**, № 10, 815—819 (японск.)

32846. **Предварительное флюсование при горячей оцинковке. Баблик, Беглолавый** («Prefluxing» beim Feuerverzinken. Bablik H., Behlolavy M.), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 10, 313—315 (нем.)

Рассматриваются следующие факторы. 1. Влияние подготовки изделия под покрытие на кол-во образующегося в цинковальной ванне (ЦВ) гартцинка (ГЦ). Установлено, что после травления и промывки на поверхности металла остается пленка влаги, которая в присутствии кислорода воздуха реагирует с этой поверхностью. Образующиеся соли железа при флюсовании переходят в ЦВ, причем из 1 *г* Fe образуется 25 *г* ГЦ. Чем больше скорость выгрузки листов из ванн, тем больше жидкости остается на поверхности металла. Чем длительнее травление, тем больше солей Fe на поверхности металла. Если после травления в HCl (к-та) изделия в течение 10 мин. остаются на воздухе, то на 1 $м^2$ поверхности их образуется 0,4 *г* Fe, и при дальнейшей оцинковке кол-во ГЦ в ЦВ увеличивается на 10 *г/м²*. Кол-во образующегося в ЦВ ГЦ зависит также от кол-ва Fe в ванне травления и т-ры травильных р-ров. Большое значение имеют т-ра и метод сушки изделий. Лучше всего проводить сушку при 70°. При сушке на воздухе необходимо учитывать агрессивность его. Промывка водой не растворяет образующихся на поверхности металла основных солей и окислов. 2. Предварительное флюсование. Приводятся данные по кол-ву получаемого Fe (в *г/м²* поверхности) при применении различных методов предварительной обработки образцов в: 1) течение 10—90 мин. в 50%-ном р-ре $NH_4Cl$-$ZnCl_2$; 2) 10—120 мин. в 50%-ном р-ре $ZnCl_2$, содержащем 11% $NH_4Cl$; 3) 10—120 мин. в 50%-ном р-ре $ZnCl_2$; 4) 10—120 мин. в 40% р-ре $NH_4Cl$; 5) 10—120 мин. после протирки влажным, твердым нашатырем и т. п. Ф. Сломянская

32847. **Сохранение возможности пайки посеребренных изделий при хранении. Кейль** (Die Erhaltung der Lötfähigkeit versilberter Teile bei der Lagerung. Keil A.), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 10, 334—335 (нем.)

Пайка (П) серебряных изделий после их складского хранения затрудняется вследствие образования на поверхности покрытия налета сернистого серебра, так как последний не растворяется применяемыми при П канифольными пастами. Опыты но разработке мер защиты Ag от потускнения проводились с Ag-проволоками: *A*) обезжиренными без дополнительной обработки; 2) пассивированными в р-ре 6,5 *г* $K_2Cr_2O_7$+2,5 *г* KOH+ + 20 *г* $Na_2CO_3$ + 0,5 *г* KCN в 500 *мл* воды, продолжительность пассивации 2 мин., контакт с Al-проволокой, т-ра р-ра 90—100°; 3) защищенными 40%-ным р-ром парафина в трихлорэтилене, 4) 50%-ным спирт. р-ром канифоли, 5) цапон-лаком, 6) полиуретановыми смолами, 7) очень тонким слоем Au. Образцы 4 мин. обрабатывались 10%-ным р-ром сернистого калия (I) и затем загружались на 30 сек. в расплавленную (200°) эвтектоидную смесь Sn-Pb. Установлено: 1) незащищенные образцы сильно темнеют при I, П невозможна как в случае применения канифольной пасты, так и в случае применения флюсов; 2) пассивация защищает от I, П возможна только с флюсами; 3) покрытия канифолью и парафином не защищают от I, П невозможна даже при применении флюсов; 4 покрытие цапон-лаком защищает от I, П возможна только при применении флюсов; 5) покрытие полиуретановым лаком защищает от I и возможна непосредственно П. Отмечается нежелательность применения для П легкоплавких составов типа Pb — Sn — Cd, так как возможен перегрев ванны. Указывается, что размягчение полиуретанового покрытия происходит при 300°, выше этой т-ры лак обугливается; 6) покрытия тонким слоем золота полностью защищают от I и хорошо паяются. Ф. Сломянская

32848. **Антикоррозионные свойства и жаропрочность чугуна с алюминиевым покрытием. Нода**, Киндзоку, Metals, 1957, **27**, № 9, 705—710 (японск.)

32849. **Нанесение антикоррозионных покрытий на металлы распыления. Нагасака**, Киндзоку, Metals, 1957, **27**, № 9, 692—696 (японск.)

32850. **Оксидные покрытия черного цвета на стали: контроль качества покрытия. Досс** (Black oxide coatings on steel: quality tests. Doss J.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, **10**, № 9, 289—290 (англ.)

Приведены результаты исследования 3 способов контроля качества оксидных пленок (ОП), полученных в результате обработки полированных и опескоструенных образцов углеродистой стали в р-ре состава (в ч.): NaOH 2, $NaNO_3$ 1 и небольшой добавки NaCN. Испытания защитных свойств ОП методами наложения бумаги во влажной камере и методом капели (К) с применением 1, 2, 3, 5, 10 и 25% р-ра лимонной к-ты или 25% р-ра лимоннокислого аммония не обнаружили разницы в степени коррозии различного качества ОП. Испытания 1, 2, 3, 5 и 10%-ным р-ром $H_2C_2O_4$ показали, что нанесение на вороненую сталь (0,2 *мл*) 3%-ного или 5%-ного р-ра $H_2C_2O_4$ обеспечивает хорошие, воспроизводимые результаты. Защитные свойства пленки определяются изменением окраски К жидкости и продолжительностью от момента нанесения К. Светлая К при нанесении на покрытие хорошего качества приобретает черный или коричнево-черный цвет в течение 3—8 мин.; при нанесении на покрытие плохого качества изменение окраски от черного до светло-серого наступает через 30—90 сек. На покрытии среднего качества время изменения окраски от черного до темно-серого составляет 1—3 мин. Контроль качества ОП методами К с применением $H_2C_2O_4$ заменяет обычно применяемые получасовые испытания в солевом тумане. А. Рейхштадт

32851. **Покрытия. Рейндл** (Coatings and finishes. Reindl H. J.), Mech. Engng, 1957, 79, № 8, 730—732 (англ.)

В последнее время металлич. покрытия (Zn, Ag, Cu, Ni, Sn и другие) наносятся в высоком вакууме. Износостойкие покрытия наносятся из карбида вольфрама и обладают твердостью почти алмаза. Al-покрытия наносятся путем погружения металлич. деталей в ванну с расплавленным Al. Диффузионное покрытие, получаемое из порошкообразной, жидкой или газообразной среды, обладает свойствами покрывающего металла. Анодирование также придает металлу стойкость к износу и защищает от коррозии. Широко применяются также фосфатные покрытия, улучшающие адгезию краски к поверхности. В комбинации с маслами или восками они дают прекрасную защиту от коррозии. Хорошую коррозионную стойкость дают хроматные покрытия на Al. К новым типам покровных эмалей и лаков относятся эмали и лаки на основе эпоксидных и полиуретановых смол и хипалона. Эти покрытия обладают прекрасной хим., абразивной и погодостойкостью, а также эластичностью, хорошей адгезией ко многим материалам. Покрытия на основе хипалона обладают, кроме того, стойкостью к солнечному свету и эластичностью при низких т-рах. Для покрытий нашли также применение акриловые и виниловые смолы, латексные краски, силиконовые праймеры, полифтористоводородные дисперсии. По праймеру наносятся также пластизоли на основе поливинилхлорида.

Т. Фабрикант

32852. **Методы химической защиты и облагораживания металлических поверхностей. Бродт** (Chemische Verfahren zum Schutz und zur Veredlung von Metalloberflächen. Brodt R.), Ind.-Anz., 1957, 79, № 94, 1473—1475 (нем.)

Рассматриваются процессы фосфатирования, хроматной пассивации, электрохим. и хим. оксидирования. Приведено краткое описание фотованн для хим. обработки труб перед протяжкой, а также комбинированного агрегата для подготовки стальных, цинковых и алюминиевых поверхностей под лакокрасочное покрытие и установки для пассивации мелких и больших изделий.

Ж. Ковалева

32853. **Стальные листы с эмалевым и керамическим антикоррозионным покрытием. Охара**, Киндзоку, Metals., 1957, 27, № 9, 715—718 (японск.)

32854. **Антикоррозионная защита металлических и бетонных поверхностей аппаратов Бакмана. Рейбман А. И., Финкельштейн М. И., Иоффе Р. П.**, Хим. пром-сть, 1957, № 6, 373—375

Испытания, проведенные Ленинградской конторой «Лакокраспокрытие» по защите аппаратов Бакмана на Охтенском з-де, показали, что наилучшую защиту (через 10 месяцев эксплуатации покрытие находится в удовлетворительном состоянии) дает асбовиниловое покрытие толщиной 7—8 *мм*, высушенное при 100°. Срок службы гребков при этом увеличивается в 5 раз. Для защиты деталей, работающих в менее жестких условиях, можно применять асбовиниловое покрытие естественной сушки при 18—20°, а для защиты бетонных поверхностей — комплексное покрытие на основе 2 слоев эмали ДП на железном сурике, 3 слоев асбовиниловой массы с соотношением лака этиноль к асбесту 3 : 1 и 2 слоев лака этиноль.

Т. Фабрикант

32855. **Железобетон в бромной промышленности. Герман Ф. Ф.**, Бетон и железобетон, 1957, № 9, 372—373

Отмечается, что аппараты из железобетона для поглощения брома (I) из бром-воздушной смеси, для восстановления бромного железа в бромистое, а также нутч-фильтры для кристаллизации хлорного железа и др. хорошо оправдали себя на практике. Аппарат для поглощения I железными стружками имеет внутренний диам. 4 *м*, внешний 4,24 *м*, высота его 6 *м*. Т-ра среды 60—200°. Армирование стен осуществлено прутками диам. 10 *мм*. Активность цемента 300 *кг/см²*. Железнение цементом активностью 400 *кг/см²*. Срок выдерживания до пуска в эксплуатацию не менее 28 дней, иначе бетон разрушается бромистым железом. Один из таких аппаратов работает с 1952 г. без следов разрушения бетона. Аппарат для поглощения I известковым молоком (5—8% активной CaO) изготовлен из 4 царг с толщиною стенок 200, 160, 120 и 80 *мм*. Царги — из бетона на портланд-цементе марки 300. Диаметр вертикальной арматуры 25 *мм*. Вверху и внизу к арматуре приварены рамки из уголка 75 × 75, служащие фланцами для соединения при сборке. В эксплуатации не обнаружено следов коррозии бетона, как и у других железобетонных аппаратов, применяющихся в бромной пром-сти.

Ю. Аронсон

32856. **Трубы из термопластов. Эллиотт** (Thermoplastic materials for pipe. Elliott P. M.), Corrosion, 1957, 13, № 10, 49—55 (англ.)

Основные термопластич. массы, применяемые для изготовления труб: полиэтилен, смесь сополимеров акрилонитрила, ацетилбутират целлюлозы, поливинилхлорид и поливинилиденхлорид. Полиэтилен вследствие его стойкости к низким т-рам применяется главным образом для изготовления трубопроводов для холодной воды, для труб в скважинах, в спринклерах, для крупных ирригационных систем, для охлаждающих и нагревательных змеевиков. Сополимеры акрилонитрила, обладающие превосходной хим. стойкостью и высокой т-рой разложения, применяют для трубопроводов в нефтедобывающей, хим. и металлургич. пром-сти, для транспортировки натурального газа, питьевой воды и пр. Ацетилбутират целлюлозы применяется в нефтяной и газовой пром-сти. Поливинилхлорид, обладая большой прочностью, хорошей хим. стойкостью и устойчивостью к старению, применяется на хим. з-дах, в нефтедобывающей пром-сти, для хранилищ натурального газа и для агрессивной и чистой воды. Поливинилиденхлорид применяется для изготовления труб и для обкладки металлич. труб.

Т. Фабрикант

32857. **Применение продуктов «Бондер». Черма** (Le applicazioni dei «Bonder». Cerma P. de), Metallurgia ital., 1957, 49, № 5, 377—378 (итал.)

Под названием «Бондер» разработана серия хим. продуктов, назначение которых обеспечить надежное сцепление в-ва органич. характера с металлами, за счет хим. р-ций с основным металлом. Поверхность этих продуктов имеет капиллярное строение и высокую пористость. Для увеличения коррозионной стойкости применяются антикоррозионные масла, лаки, воск, которые вводятся в пористые слои продуктов «Бондер».

Я. Лапин

32858. **Обработка поверхности и отделка легких металлов. Органические покрытия по алюминию. Уэрник, Пиннер** (Surface treatment and finishing of light metals. Organic finishing of aluminum. Wernick S., Pinner R.), Organ. Finish., 1957, 18, № 8, 15—23, 27 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 12478

32859. **Некоторые синтетические эластомеры в борьбе против коррозии. Вутетакис** (Certains élastomères de synthèse dans la lutte contre la corrosion. Voutetakis E. S.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 9, 244—252 (франц.)

Рассматриваются два вида эластомеров, применяемые с целью защиты от коррозии: полихлоропрен, известный под названием неопрен, и хлорсульфированный полиэтилен — хайпалон (X). Покрытия на основе неопрена наносятся кистью или распылением. Компо-

зиции на основе конц. неопрена наносятся на поверхность мастерками. Покрытия из неопрена применяются для защиты гребных винтов морских судов от действия морской воды, для защиты металлич. емкостей при транспортировке коррозионных продуктов, деревянных емкостей, а также для защиты вентиляторов от паров к-т и т. д. Для покрытий из X, наносимых кистью, конц-ия должна быть 40—45%, включая 20—35% пигмента. Для покрытий, наносимых распылением, рекомендуется конц-ия 25—30%. Для предупреждения появления клейкости пленки рекомендуется добавлять в лак небольшие кол-ва смазывающих в-в, напр. стеариновой к-ты до 1%, и стабилизатора против УФ-лучей. Лучшими стабилизаторами являются модифицированные бензофеноны. Невулканизованные пленки обладают относительно слабой стойкостью. После вулканизации стойкость значительно повышается. Для вулканизации применяется смесь из окиси или соли металла, органич. к-ты и ускорителя, содержащего S. Из солей лучшей является малеат свинца, из органич. к-т — гидрогенизованные производные канифоли. Некоторые типы синтетич. смол дают хорошие модификации с X: добавка 25—100 ч. фенольной смолы на 100 ч. X улучшает адгезию X к металлу. Основным недостатком этих модифицированных красок является уменьшение цветостойкости. Известны краски, содержащие смесь X и полиэтилена.
Т. Фабрикант

32860. **Некоторые наблюдения относительно контроля защитных битумных покрытий на трубопроводах, укладываемых в грунт. Измерение электропроводности. Б а л ь д и** (Alcune osservazioni sul controllo di rivestimenti bituminosi dei tubi da interrare. La prova conduttometrica. B a l d i F.), Metallurgia ital., 1957, 49, № 5, 377—340 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описан способ контроля качества битумного покрытия трубопроводов перед укладкой их в почву, основанный на кондуктометрич. измерении электропроводности. Испытание проводится в условиях, соответствующих рабочим. Такой способ контроля весьма удобен как для разработки технологии нанесения покрытий, так и для оценки качества готовых изделий. Возникновение тока, превышающего 0,5 *ma*, служит показателем наличия дефектов в покрытии. Я. Лапин

32861. **О некоторых замедлителях коррозии алюминия. Д е - А н д ж е л и с, К а р у н к ь о** (Su alcuni inibitori della corrosione dell'alluminio. 1) Ambiente acido in présenza di acido tannico o di colofonia. D e A n g e l i s G., C a r u n c h i o V.), Metallurgia ital., 1957, 49, № 5, 349—354 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Рассматривается воздействие на Al кислой среды в присутствии дубильной к-ты и канифоли, служащих замедлителями коррозии (ЗК) в 1 н. HCl (к-та). Оба эти в-ва показали хорошее тормозящее действие, обеспечивая защиту на 99 %. Опыты велись при 25,50 и 75°, конц-ия ЗК составляла 0,0035—7,08%. Потеря в весе составила от 11,73 *мг/см² год*, без применения ЗК до 0,20 *мг/см² год* при ЗК — 7,08%. Я. Лапин

32862. **Цианамид кальция — замедлитель коррозии железа в водных растворах. П а в л и к о в с к и й, П о л л о, В е н г е л ь** (Azotniak jako czynnik opóźniający proces korozji żelaza w roztworach wodnych. P a w l i k o w s k i S t e f a n, P o l l o I w o, W ę g i e l J e r z y), Zesz. nauk. Politechn. slaskiej, 1957, № 12, 107—128 (польск.; рез. русск., нем.)

Исследования Краковского нефтяного ин-та по изучению влияния цианамида кальция (I) на скорость коррозии (СК) и изменение необратимого электродного потенциала (П) железа (0,3% C) в дистил. и водопроводной водах и ряде солевых р-ров с учетом условий подземной коррозии показали, что: 1) СК в дистил. воде значительно больше, чем в водопроводной; 2) в обеих водах добавление к ним 4% I в 5—10 раз уменьшает СК; 3) СК и замедляющее действие I в р-рах $CaSO_4$, $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$ проявляются различно. Наибольшее замедление отмечается в р-ре $CaSO_4$; 4) кривые, характеризующие СК-время испытаний (40 суток), во всех случаях имеют ступенчатый характер. Определение изменения П во времени показало, что в р-рах 0,1% NaCl, 0,1% KCl, 0,1% $CaCl_2$, 1% $MgSO_4$ 0,1% $CaHCO_3$ и в водн. вытяжке торфа имеет место разблагораживание П. При добавлении к этим р-рам 4% I П образцов облагораживается во времени и СК очень невелика. Предполагается, что замедление СК в воде и большинстве солевых р-ров при добавлении к ним I обусловлено гидролизом последнего и повышением щелочности р-ров. Ф. Сломянская

32863. **Влияние продуктов гидролитического разложения цианамида кальция на замедление процесса коррозии железа в водных растворах. П а в л и к о в с к и й, П о л л о, Ш и м а н с к и й** (Wpływ produktow hydrolitycznego rozkładu cyjanamidu wapniowego na opóźnienie procesu korozji żelaza w roztworach wodnych. P a w l i k o w s k i S t e f a n, P o l l o I w o, S z y m a ń s k i J e r z y), Zesz. nauk. Politechn. slaskiej, 1957, № 12, 129—140 (польск.; рез. русск., нем.)

Изучение влияния добавок цианамида кальция (I) и продуктов его гидролиза на изменение значения необратимого электродного потенциала (П) и коррозии (К) железа в: 1) дистил. воде; 2) водопроводной воде, 1,5%-ном р-ре меламина, 2%-ном р-ре $(H_2(CN)_2)_2$, 2,5%-ном р-ре мочевины и 3%-ном р-ре I показало, что начальный П (через сутки) и конечный П (через 37 суток) в средах 1—5 имеют близкие значения: начальный П — 0,37—0,42 *в*, конечный П — — 0,52—0,55 *в*. В 6-й среде П почти не меняется (0,30—0,31 *в*). Соответственно в 1—5 начало К отмечено через 10—24 часа, а в 6 — через 102 суток, причем в этом случае на образцах образуется осадок $CaCO_3$. Приводятся данные определений П железа как функции изменения pH р-ров, содержания в них I и продуктов гидролиза при 18, 40 и 70° в течение 30—90 суток. Высказывается предположение, что из всех образующихся при гидролизе I продуктов только $Ca(OH)_2$ является замедлителем К. Поскольку, однако, $Ca(OH)_2$ взаимодействует с $CO_2$ воздуха, необходимо ограничить возможность р-ции ее с коррозионной средой. Ф. Сломянская

32864. **О подборе замедлителей коррозии путем испытаний в воспроизводимых естественных условиях. Ф р и д м а н, Д р а в н и к с, Х е р ш м а н, Ч и н и** (Selection of rust inhibitors to meet service requirements. F r e e d m a n A. J., D r a v n i e k s A., H i r s c h m a n n W. B., C h e n e y R. S.), Corrosion, 1957, **13**, № 2, 19—24 (англ.)

Отмечая важность ускоренных лабор. методов оценки эффективности замедлителей коррозии (ЗК) в условиях, возможно ближе воспроизводящих естественные, авторы рекомендуют 3 типа испытаний — в динамич. (поток жидкости), статич. условиях (спокойная жидкость) и в условиях влажной атмосферы. Это делает возможным, как полагают авторы, обойтись без более продолжительных натурных испытаний. Детально рассмотрен предложенный Дравниксом и Катальди (РЖХим, 1955, 17889) кондуктометрич. способ определения скорости коррозии, не требующий снятия ее продуктов, в применении к оценке эффективности ЗК в различных условиях. А. Шаталов

32865. **Применение двойных концентрических труб для борьбы с коррозией на буровых скважинах. Х и л л е г е й с т** (Dual concentric tubing strings designed for corrosion control. H i l l e g e i s t Per-

ry R.), World Oil, 1957, **145**, № 5, 228—230, 232—233 (англ.)

Описана двойная буровая скважина для добычи природного газа. В кольцевое пространство между концентрически расположенными трубами впрыскивают замедлитель коррозии, успешно защищающий трубы от разрушения. В. Левинсон

32866. **Катодная защита. II. Аруп** (Katodisk beskyttelse. II. Arup Hans), Ingeniøren, 1955, **64**, № 23, 492—496 (датск.)

Обзор. Рассматриваются практич. мероприятия в связи с проектированием и применением катодной защиты. Описана техника измерения (определения потенциалов, блуждающих токов и сопротивления в почве), рекомендуются материалы для анодов и приводится пример расчета установки катодной защиты трубопровода. В качестве анодов предлагаются Mg, Zn, Al, Cu-сплавы и др. Постоянными или полупостоянными анодами могут быть также угольные или графитовые материалы. Дается схема проектирования установки: размеры и размещение анодов, стоимость и т. д. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 2776. Библ. 51 назв. М. Голомбик

32867. **Катодная защита газопровода при помощи гальванических анодов. Хамерак** (Protecţia catodică cu anozi solubili aplicată la o conductă de gaz metan. Hamerak M.), Petrol şi gaze, 1957, **8**, № 6, 309—313 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Описывается защита газопровода диам. 5,5 и длиной 1700 *м* Zn-анодами 99,9%-ной чистоты. Сопротивление почвы по трассе было в основном в пределах 10—20 *ом/м* и лишь на последних 3 участках повышалось до 41—45 и даже 140 *ом-м*. Установка анодов осуществлялась в спец. заливке из гипса и глины в пропорции 1:1. Трубопровод имел битумную изоляцию. Измерения защитных потенциалов показали, что в почвах среднего сопротивления (вплоть до 20 *ом. м*) при помощи Zn-анодов может быть достигнута катодная защита стального трубопровода. В. Притула

32868. **Экономика катодной защиты на газовой разводящей сети. Вильсон** (The economics of cathodic protection applied to gas services. Wilson C. L.), Pipes and Pipelines, 1957, **2**, № 2, 21—23, 31 (англ.)

Рассматривается вопрос об экономич. эффекте защиты газовых разводов, подверженных коррозии в течение ряда лет, электрохим. способом. Приводятся кривые, показывающие, что применение катодной защиты начинает приносить реальную экономию через 12—14 лет после своего осуществления, а в последующие годы экономия быстро возрастает. В. Притула

32869. **Коррозия судовых винтов из медных сплавов и ее предупреждение катодной защитой. Хасбах** (Die Korrosion von Seeschiffspropellern aus Kupferlegierungen und ihre Verhütung durch kathodischen Schutz. Hasbach Erich), Schiff und Hafen, 1957, **9**, № 9, 747—751 (нем.)

Результаты исследования эффективности катодной защиты (КЗ) больших винтов показали, что критерием КЗ винтов является напряжение, создающееся между движущимся валом и корпусом судна. Однако практически электрич. связь между Zn-анодом и винтом часто нарушается и тогда указанное напряжение может достигать 300 *мв* при положительном полюсе на валу. Для восстановления нарушенной связи между Zn-анодом и винтом устанавливались шлифованные контакты в виде угольных щеток. При установке 12 угольных щеток, каждая площадью 2 *см*$^2$, разность потенциалов между корпусом судна и валом винта снижалась до 5 *мв*. В то же время для поддержания необходимого действия КЗ достаточно поддерживать эту разность даже в 20 *мв*. Обследование винта через 5 месяцев показало хорошее действие КЗ. Дальнейшие испытания на коррозию моделей винтов из Al-бронзы и спец. Cu-сплава проводились при скорости вращения винтов в 4000 об/мин в условиях погружения в воду с 4% NaCl. Разность потенциалов в месте скользящего контакта щетки, соединенной с Zn-анодом и осью винта, поддерживалась на уровне 10 *мв*. Через 3$^1/_2$ месяца все винты, находившиеся под КЗ, не подверглись коррозии, а на поверхности их образовался защитный слой, состоящий в основном из карбонатов кальция и натрия. Контрольные образцы, не имевшие защиты, были сильно разрушены. В. Притула

32870. **Катодная защита морских прибрежных конструкций. Массад, Холмс** (Cathodic protection of offshore structures. Massad A. H., Holmes B. G.), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 5, B-73 — B-74, B-76, B-80 (англ.)

Для защиты оснований морских скважин применяют 3 способа в зависимости от расположения отдельных зон конструкций. Верхние части оснований, подверженных атмосферной коррозии, обычно окрашивают. Для зоны забрызгивания часто применяют облицовку монель металлом. Для подводных поверхностей осуществляют катодную защиту. Так как на основаниях не имелось источников постоянного тока, для катодной защиты были применены Mg-аноды, уложенные на дно океана. При расчетной плотности защитного тока в 21,5—43 *ма/м*$^2$ создаваемый защитный потенциал должен был быть в пределах от —0,80 до —1,0 *в*. Практически были получены пределы от —0,80 до —0,92 *в* по насыщ. каломельному электроду. Начальный выход тока из каждой группы из 4 анодов был 14 *а*, но после образования защитного известкового слоя он уменьшался до 9 *а*. На центральных сепараторных платформах вместе с соединительными сливными линиями была применена катодная защита с наложенным током. Так как изоляция труб была высокого качества, достигнутые защитные потенциалы находились в пределах от —0,82 до —0,96 *в* по насыщ. каломельному электроду. На другой платформе, сделанной также из стальных и железобетонных свай и стальных связей, была также применена катодная защита наложенным током, в которую были включены и соединительные трубопроводы. Общая площадь защищаемой стальной поверхности была примерно равна 3710 *м*$^2$. Для питания защиты применяли выпрямитель с напряжением 10 *в* и выходом тока 150 *а*. Заземление состояло из 20 анодов из высококремнистого чугуна. Морские соединительные линии общим протяжением 77,2 *км* защищались Mg-анодами, расположенными на интервалах в 610 *м*. В. Притула

32871. **Нужна ли катодная защита? Столберг** (Cathodic protection needed? Stolberg Ernest M.), Plant Engng, 1957, **11**, № 5, 136—138 (англ.)

Для защиты от коррозии трубопроводов крупных централизованных котельных установок в Балтиморе были проведены измерения потенциалов в ряде точек на линиях с целью установления эффективности катодной защиты. Для приварки контрольных выводов к трубопроводу применяли спец. метод, названный «Колдвелдинг», представляющий собой разновидность термитной сварки. Применяемое для этой сварки оборудование состоит из графитовых форм с пороховым зарядом в верхней части, при воспламенении которого спец. сплав на трубопроводе обеспечивает приварку провода. После двухнедельных замеров потенциалов трубопроводов было установлено, что опасности заметной коррозии для них не имеется. В. Притула

32872. **Аноды из свинцового сплава испытаны при выходе тока до 215 *а/м*$^2$. Морган** (Lead alloy ano-

des tested up to 20 amp. sq. ft. Morgan J. H.), Corrosion, 1957, **13**, № 7, 128, 130 (англ.)

Описаны испытания новых анодов для систем катодной защиты с наложенным током. Был испытан Pb-сплав с 8% Sb, который в обычной морской воде при *D* в 215 *а/м²* покрывался коричневым перекисным слоем, что уменьшало разрушение анода до 0,9 *кг/а* в год. В это же время Британское Адмиралтейство проводило испытания Pb-сплава СХЗ в лабор. условиях в морской воде, пресной воде, песке и иле на небольших образцах при *D* 10,7—215 *а/м²*. Испытания показали, что сплав СХЗ может успешно применяться при *D* 10,7—215 *а/м²*, так как образование защитного слоя обеспечивало почти полное прекращение разрушения анода. При больших *D* наблюдалось разрушение защитного слоя и увеличение разрушения анода. По некоторым данным можно считать, что наименьшее разрушение имеет место при *D* в 107 *а/м²*. В. Притула

**32873. Коррозия обсадных труб. Титтерингтон** (How corrosion attacks well casing. Titterington Y. W.), Oil and Gas J., 1957, **55**, № 21, 136—138, 140 (англ.)

Обсадные трубы нефтяных скважин можно предохранить от коррозии катодной защитой. Описываются два метода определения величины защитного тока — по кривым падения потенциала по глубине ствола и по измерениям потенциала в верхней части скважины. С. Гудков

**32874. Сравнение различных способов испытаний на коррозию под напряжением латунных изделий при длительном хранении. Хельсинг, Лиснер, Раск, Стрём** (Verschiedene Spannungskorrosionsprüfverfahren für Messingteile verglichen mit einer Langzeitlagerung. Hellsing S., Lissner O., Rask S., Ström B.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 10, 569—573 (нем.)

Результаты исследования, проводившегося с целью выяснения наличия связи между данными, полученными при испытаниях латуни М 72 на коррозию под напряжением (КПН) в аммиаке (I), в р-ре азотнокислой ртути (II) и при длительном хранении при нормальных атмосферных условиях, показали, что как при испытаниях в р-ре **II**, так и при испытаниях с погружением изделий в р-р **I**, содержащий 1% свободного $NH_3$ и 1,7 *г/л* Cu, и при испытаниях в паровой фазе над 0,2%-ным р-ром **I** могут быть получены воспроизводимые данные зависимости между временем до разрушения образца, вызванного КПН, и величиной остаточных напряжений. Установлено также что для проведения испытаний в **II** изделий с толщиной стенки 0,4 *мм* достаточно 15 мин. и 24 часа для испытаний в р-ре **I** или 7 дней в парах **I**. Наиболее чувствительным способом испытаний, выявляющим наличие напряжений в гильзах, даже после отжига при 325°, является испытание в р-ре **I**. С помощью таких испытаний, как погружение изделия в р-ре **I**, с достаточной достоверностью может быть предсказано поведение латунных изделий при длительном хранении в атмосферных условиях. М. Кристаль

**32875. Коррозия алюминия в щелочной среде. Влияние концентрации. Макрам** (Contribution à l'étude de la corrosion de l'aluminium en milieu alcalin. Effet de la concentration. Makram Helmy), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 13, 1060—1062 (франц.)

Метод, позволяющий количественно определить скорость коррозии Al в среде (NaOH) в пределах конц-ии от Н до $^1/_{10}$ Н, состоит в измерении потенциала Cu-пластинки, покрытой Al-фольгой. Скачок потенциала от потенциала Al к потенциалу Cu показывает скорость растворения Al. Кривые потенциал — время позволяют определить длительность коррозионного процесса. Изучение скорости коррозии Al этим методом показало, что длительность коррозионного процесса обратно пропорциональна конц-ии р-ра и коррозия Al в р-рах NaOH является р-цией первого порядка. Т. Фабрикант

**32876. Поверхность цинка после различных видов предварительной обработки. Хубер, Ласке** (Die Oberfläche von Zink nach verschiedenartiger Vorbehandlung. Huber K., Laske D.), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 7, 217—225 (нем.)

С помощью электронномикроскопич. и электронографич. методов исследовано состояние поверхности чистейшего Zn после выдержки в течение различных промежутков времени в чистом воздухе при различных т-рах (20—350°), в воздухе, содержащем примеси HCl и $NH_4Cl$, в атмосфере чистого $O_2$ при 350°, в $H_2O$, содержащей и не содержащей $O_2$, в р-рах $Na_2CO_3$, HCl, $H_2SO_4$, $HNO_3$ и р-рах, применяемых для хим. полирования Zn. Почти во всех случаях на поверхности Zn образуются пленки, состоящие из ZnO (это справедливо для кристаллич. части этих пленок). В зависимости от условий и состава среды пленки имеют различную, но воспроизводимую и характерную структуру. П. Щиголев

---

**32877 К. Коррозия химической аппаратуры и антикоррозионные материалы. Изд. 2-е. Клинов И. Я.** Перев. с русск. (Coroziunea aparaturii chimice şi materiale anticorosive. Ed. 2-a. Klinov I. I. Trad. din limba rusă. Bucureşti, Ed. tehn., 1957, 496 p., il., 21,80 lei) (рум.)

**32878 К. Борьба с коррозией танкеров. Притула В. А.** М., «Моск. транспорт», 1957, 151 стр., илл., 5 р. 10 к.

---

**32879 П. Метод защиты от коррозии. Клейн** (Rostschutzverfahren. Klein Hans) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 962032, 18.04.57

Патентуется способ защиты от коррозии в воде, влажной атмосфере или в почве, заключающийся в присоединении к фосфатированным изделиям незащищенного прокорродированного железного изделия или куска железа. Последние могут быть также защищены от коррозии и другими менее эффективными методами или оксидированием. Приводятся примеры применения методов и схемы соединений. Ф. Сломянская

**32880 П. Метод и приспособление при частичном нанесении гальванических покрытий на баки для горючего. Шпиллер, Кролль** (Verfahren und Vorrichtung zum teilweisen Galvanisieren von Brennstoffbehältern. Spiller Franz, Kroll Johann) [Auto Union G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 959777, 14.03.57

Патентуется приспособление для изоляции отдельных, не подлежащих покрытию, участков баков для горючего. Приспособление особо рекомендуется при нанесении гальванич. покрытий на баки мотоциклов. Оно представляет собой укрепляемую на баке пластмассовую ленту с косыми прорезями, предназначенными для стекания электролита. Ф. Сломянская

**32881 П. Покрытие внутренних стенок стальных труб свинцом. Танака,** Японск. пат. 4263, 15.07.54

Рекомендуется устройство для покрытия внутренних стенок стальных труб свинцом. Стальную трубу помещают в расплавленный свинец в горизонтальном положении на глубину 2/3 ее диаметра и начинают вращать вокруг своей оси, спустя некоторое время ее еще раз полностью погружают в расплавленный металл, после чего извлекают оттуда, удаляют излишек свинца и направляют для охлаждения. Этот метод дает возможность получить покрытие необходимой толщины и на требуемую длину трубы. З. Завьялов

**32882 П. Футеровка резервуаров с применением отдельных элементов в виде полос. Зудаш** (Auskleidung von Behältern unter Verwendung von streifenförmigen Einzelteilen. Sudasch Erich) [Gutehoffnungshütte Sterkrade A.-G.]. Пат. ФРГ 1000015, 13.06.57

Патентуется способ футеровки резервуаров отдельными полосами футеровочного материала (ФМ). Сплошной защитный слой футеровки создается путем заполнения щелей между отдельными полосами ФМ промежуточными элементами такой же толщины, как и основные полосы ФМ и заваркой в 2 слоя.

М. Кристаль

**32883 П. Способ покрытия поверхностей стеклянными плитками.** (Procédé pour revêtir des surfaces, et plus particulièrement les murs et le sol, avec des plaques de verre et revêtement obtenu par ce procédé) [Revetlux]. Франц. пат. 1108017, 9.01.56

Способ покрытия поверхностей в особенности стен и пола стеклянными плитками, отличается тем, что на одну из сторон стеклянной плитки наносится краска, состоящая главным образом из кальцита и казеина; на этот слой после его высушивания наносится второй (изолирующий) слой, состоящий из водн. эмульсии цемента и казеина, который также высушивается. Перед укладкой на плитку наносится быстродействующее вяжущее в-во на основе цемента, кальцита и казеина, позволяющее закрепить плитку на поверхности.

Т. Шалаева

**32884 П. Антикоррозионное покрытие внутренних и наружных стенок железных труб. Фудзимура.** Японск. пат. 8591, 25.11.55

Асбоцементные трубы покрывают с внешней стороны слоем цемента и вставляют внутрь железных труб (внутренний диаметр железных труб должен соответствовать наружному диаметру асбоцементных труб). Железные трубы затем при помощи спец. установки вращают вокруг оси с большой скоростью. В результате центробежной силы асбоцементные трубы плотно прилегают к внутренним стенкам железных труб. Затем наружные стенки железных труб также покрывают в несколько слоев асбестом, замешанным на цементе, и для лучшего сцепления асбоцемента с металлом пропускают и через вальцы.

В. Зломанов

**32885 П. Способ защиты от коррозии алюминия или алюминиевых сплавов. Альтенполь, Брокман** (Verfahren zum Schutze von Aluminium oder Aluminiumlegierungen vor Korrosion. Altenpohl Dietrich, Broockmann Karl) [Aluminium-Walzwerke Singen G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 965715, 13.06.57

Патентуется способ защиты от коррозии Al и Al-сплавов лаком с низкой вязкостью, нанесенным поверх окисной пленки (ОП), представляющей собой кристаллич. бемит ($Al_2O_3 \cdot 1H_2O$) (Б) и обеспечивающей хорошее сцепление лака с основным металлом. Различными методами можно получить ОП, состоящую из легкорастворимого пористого Б толщиной 0,1—5 μ или ОП, состоящую из слоя труднорастворимого $\gamma_s$ — Б толщиной $\geqslant$ 0,3 μ и поверх нее слоя толщиной 0,2—3,7 μ $\gamma_2$ — Б. ОП может быть получена также обработкой в дистил. или умягченной воде (до 2,5 немецких градусов жесткости) при т-ре > 80° в течение > 2, предпочтительно 10 мин. Пленка Б может быть получена также при обработке металла или сплава в водопроводной воде с pH между 7 и 11 при 80° в течение $\geqslant$2, предпочтительно 10, мин. Указывается на необходимость травления и обежиривания Al перед созданием ОП.

М. Кристаль

**32886 П. Способ предотвращения коррозии в газообразной фазе. Марш** (Method of reducing vapor zone corrosion. Marsh Glenn A.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2755166, 17.07.56

Патентуется способ предотвращения коррозии верхних частей нефтяных резервуаров, подвергающихся действию газовой фазы, путем применения летучего замедлителя коррозии аммиака, источником которого служат насыщ. р-ры $NH_4NO_3$ (I), $NH_4SCN$ (II) или их смесь в жидком $NH_3$. Такой р-р помещается в спец. контейнере внутри резервуара. Для приготовления насыщ. р-ров на 1 *г* жидкого $NH_3$ рекомендуется 3,9 *г* I, 3,6 *г* II или 1,4 *г* I + 4,0 *г* II. Возможны и другие соотношения I и II в случае применения смешанного р-ра. Скорость испарения $NH_3$ можно регулировать изменением площади зеркала контейнера, а также изменением соотношения I и II в смешанном р-ре.

А. Шаталов

**32887 П. Замедлители коррозии и содержащий их состав. Сейбол, Филдс, Карл** (Corrosion inhibitors and compositions containing the same. Sabol Albert R., Fields Ellis K., Karll Robert E.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2749311, 5.06.56

Патентуется состав замедлителя коррозии (ЗК) Ag и Ag-сплавов смазочными материалами, содержащими соединения S и P. Приготовление ЗК: меркаптан (I), HCOOH (II) и 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазон (III) в мол. соотношении 1 : 1 : 1 до $(3 + x):(1 + x):x$, где $x = 1$ или >10 выдерживается в течение 2—12 час. в зависимости от т-ры, которая варьирует от 0 до 100°. В качестве катализатора могут быть взяты сухой $Cl_2$, HCl, безводн. $H_2SO_4$, хлориды Zn, Cd. Р-ция проводится в р-ре в диоксане, этиленгликоле, эфире или другом индифферентном р-рителе. Взамен I могут применяться его алифатич. или ароматич. производные, предпочтительно с 6—20 атомами C. Состав продукта р-ции отвечает ф-ле $C_{11}H_{17}S_4N_2$. Предполагается, что структура зависит от состава исходной смеси. Постоянным элементом предложенных структурных ф-л является группа —S—C=NN=C(—S—)S.

Рекомендуемый состав, будучи введен в кол-ве 0,25—5%, служит эффективным ЗК Ag и Ag-сплавов основными смазочными маслами типа полибутенов, полипропенов или др. полимеров, употребляемых в двигателях внутреннего сгорания и обычно содержащих небольшие добавки соединений, в состав которых входит S и P. Введением таких соединений к основному смазочному материалу в кол-ве 0,01—5,0% рекомендованы как очищающее средство. В их числе указаны нейтрализованные продукты взаимодействия $P_2S_5$ с полимеризованными непредельными углеводородами и дано описание некоторых способов их получения.

Н. Шаталов

**32888 П. Замедлители коррозии и содержащие их композиции. Фильдс, Сканли, Линск** (Corrosion inhibitors and compositions containing same. Fields Ellis K., Scanley Clyde S., Linsk Jack). Пат. США 2719126, 27.09.55

Патентуется смазка, в особенности пригодная для двигателей внутреннего сгорания усовершенствованных конструкций, не действующая на Ag, сплавы Ag, Cu, Pb и защищающая их от действия S. Состав смазки: масло натуральное или синтетич. с добавками полисульфидных производных 2,5-димеркапто-1,34-тиодиазола (I) (0,02—10%, лучше 0,25—5%) и других в-в (необязательно) — антиокислителей, антикоррозионных и т. д. I является вновь открытым замедлителем коррозии по отношению к указанным металлам и их сплавам, что было доказано спец. испытаниями. Подробно описаны исходные продукты и методика получения добавки полисульфидных производных I.

Г. Райцын

**32889 П. Растворимые масла. Крёниг, Хинш, Зейден, Енсе** (Soluble oils. Kroenig Walter, Hinsch Walter, Zijden Martinus J. van der, Jense Willem Frederik) [Shell Development Co.]. Пат. США 2732345, 24.01.56

Предлагается однофазный маслорастворимый препарат, большую часть которого составляет минер. масло, а меньшую (до 10%), но эффективно задерживающую коррозию — маслонерастворимый нитрит щел. металла, напр., $NaNO_2$. Кроме того, препарат содержит 1—10% р-рителя из группы 2-атомных алифатич. спиртов и алифатич. эмульгатора, обладающего родственными свойствами как к маслу, так и к воде и образующего эмульсии масло в воде. В качестве эмульгатора можно применять щел. (напр., натровую) соль сульфоната нефти или таллового масла; в качестве р-рителя — 2-метилпентан-2,4-диол или 2-этилгексан-1,3-диол. Отношение нитрита к диолу в пределах от 1 : 1 до 1 : 2. Препарат легко эмульгируется в воде и применим как антикоррозионный для смазки, охлаждения инструмента при резании. М. Гольдберг

**32890 П. Предотвращающие коррозию растворимые пробки. Браун** (Corrosion-inhibiting soluble plug. Brown John R.) [Kobe Inc.]. Пат. США 2744880 8.05.56

Патентуется способ механич. очистки внутренней поверхности трубопроводов (Т) (главным образом нефтяных) посредством протягивания через Т растворимой, набухающей в трубе пробки (П), оказывающей абразивное действие на стенки Т. Материал П растворим в жидкости, протекающей по Т, и таким образом она не требует спец. удаления, растворяясь в процессе своего прохождения по Т. Одновременно такая П, при наличии в ее составе соответствующих в-в, может тормозить коррозию. При наличии в составе П водорастворимых отрицательно заряженных защитных в-в последние при растворении П вступают в хим. р-цию с корродирующей поверхностью анодных участков, образуя сравнительно нерастворимую защитную пленку и повышая pH водн. фазы протекающей жидкости, что снижает склонность к коррозии. П состоит из растворимого в нефти носителя и твердой минер. составляющей, распределенной в носителе в кол-ве 35—40 ч. на 100 ч. носителя. В качестве носителя обычно применяются: нефтерастворимые пластмассы, производные синтетич. каучука, парафин в смеси с производными каучука. Твердой фазой служит $CaCO_3$. Растворимая П содержит на 100 ч. носителя от 10 до 15 ч. (по весу) анодного замедлителя коррозии в виде многоосновного фосфата натрия (напр., тринатрийфосфата), образующего защитную пленку фосфата железа. Кроме того, П содержит ~2% смачивающих в-в и 0,2% бактерицида для защиты от действия анаэробных бактерий. В. Лукинская

**32891 П. Усовершенствование, относящееся к обработке поверхностей.** (Perfectionnements au traitement des surfaces) [Soc. Nouvelle de Métallisation]. Франц. пат. 1126033, 13.11.56

Патентуется покрытие и метод его нанесения с целью создания нескользящей поверхности. Покрытие 3-слойное: 1-й слой состоит из тонких зерен материала, наносимых непосредственно на обрабатываемую поверхность; 2-й слой — из более крупных зерен, напр. размером в 1 *мм*, которые вклиниваются по крайней мере частично в 1-й слой; 3-й слой — из материала с тонкими зернами, покрывающими по крайней мере части крупных зерен 2-го слоя, не вклинившихся в 1-й. 3-й слой сцепляется с 1-м в тех точках его, которые не покрыты крупными зернами 2-го слоя. В тех случаях, когда 1-й и 3-й слои наносят из пластич. материала, 2-й слой образован из более твердого материала, напр. металла. Метод нанесения покрытия заключается в том, что материалы распыляются одним или двумя металлизационными аппаратами. Во втором случае один пистолет служит для 1-го и 3-го слоев, другой — для 2-го. Я. Матлис

---

**См. также:** Структура продуктов р-ции, окислы 31527. Механизм окисления металлов 31789. Изучение взаимодействия $O_2$ с Ni 31870. Окисление Cu в HCl и $H_2SO_4$ 31882. Проницаемость политрифтормонохлорэтиленовых пленок для $HNO_3$ 34382. Трубы из поливинилхлорида 34390, 34408. Некорродирующее смазочное масло 33938, 33946, 33948. Фосфатирование котловой воды 32918

## ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

**32892. Об агрессивной углекислоте в природных водах. Шильд** (Über die kalkaggressive Kohlensäure der natürlichen Wässer. Schild Ernst), Brauwelt, 1957, B97, № 43—44, 749—753 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор по вопросу определения расчетным путем. Н. Гаврилов

**32893. Окисляемость сточных вод. Окада, Уэсуги** (Okada Shigeru, Uesugi Katsuya), Химэдзи когё дайгаку кэнкю хококу, Repts Himeji Techn. Coll., 1957, № 7, 74—77 (японск.; рез. англ.)

Проведено сопоставление результатов определения окисляемости по Шульце (ОШ) и 4-часовой перманганатной окисляемости (ПО). Установлены следующие закономерности: ОШ всегда больше ПО; отношение ОШ : ПО варьирует от 1,2 до 4,5 и тем больше, чем меньше конц-ия СВ. До 10-кратного разведения СВ ПО уменьшается пропорционально разведению (с 37,3 до 3,5 *мг/л*), начиная с 50-кратного и до 1000-кратного разбавления ПО остается практически постоянной (0,9 и 0,6 *мг/л*). При определении ПО основное кол-во окислителя затрачивается в течение первого часа. После 5 час. потребление окислителя становится практически незаметным. С повышением т-ры ПО возрастает. Н. Ваксберг

**32894. Определение сульфитных щелоков в водоемах. Хедлунд, Вильсон** (Bestämning av sulfitlut i vattendrag. Hedlund Ingvar, Wilson Karin), Svensk. papperstidn., 1957, 60, № 16, 582—583 (шведск.; рез. англ., нем.)

Приведены указания по спектрофотометрич. определению конц-ии сульфитных щелоков в водах рек и озер, содержащих гуминовые в-ва. Метод основан на измерении абсорбции УФ-лучей с длиной волн 265 и 280 *мμ*. Точность определения ~2 *мг/л*. О. Ленчевский

**32895. Распространение туберкулезных бактерий в сточных водах. Методы обнаруживания и обеззараживания сточных вод в процессе их очистки. Доżанская** (Występowanie prątków gruźlicy w ściekach, metody wykrywania i unieszkodliwianie przy oczyszczaniu ścieków. Dożańska Wiera), Roczn. Państw. zakł. hig., 1957, 8, № 3, 306—316 (польск.)

**32896. Схема качественного анализа жиров и масел, выделяемых из сточных вод. Грибков, Накада** (A system for the qualitative analysis of sewage greases. Gribkoff G. P., Nakada S. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 7, 821—826 (англ.)

Исследуемую пробу высушивают при 103° до постоянного веса. Сухой остаток экстрагируют 4 часа петр. эфиром (нейтр. экстракт), эфир выпаривают, остаток высушивают и взвешивают. В нем содержатся растительные и минер. масла, животные жиры и свободные жирные к-ты. Для определения последних растворяют

отвешенную порцию высушенного отстатка титруют 0,1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина. Результат титрования перечисляют на олеиновую к-ту (мол. в. 282). В другой навеске того же остатка определяют омыляемые в-ва, для чего смешивают ее с отмеренным объемом 4%-ного спирт. р-ра KOH и кипятят с обратным холодильником 30 мин. Избыток щелочи оттитровывают 0,5 н. HCl в присутствии фенолфталеина. Поставив одновременно слепой опыт, находят % омыляемых и (по разности) неомыляемых в-в. Для определения мыл остаток от экстрагирования петр. эфиром подкисляют HCl до pH 1 и нагревают на водяной бане 1 час. Освободившиеся жирные к-ты экстрагируют петр. эфиром, отмывают эфирный слой дистил. водой от избытка HCl, выпаривают эфир, высушивают и взвешивают остаток. Коэф. пересчета жирных к-т на мыла 1,07. Содержание животных и растительных жиров находят, вычитая из содержания в-в, полученных при экстракции из нейтр. среды, сумму жирных к-т и неомыляемых в-в. Н. Ваксберг

32897. **Качество воды рек Чехословакии. Буличек** (Jakost vody v našich tocích. Bulíček J.), Vodní hospodářství, 1957, № 8, 219—222 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Дана характеристика с критич. оценкой. Рекомендованы мероприятия по предотвращению загрязнения. М. Лайшин

32898. **Проблема загрязнения водотоков. Дискуссия, организованная Химической секцией Канадского технологического института в ноябре 1955 г. Введение. Пише. Контроль за загрязнением водотоков предприятиями бумажной промышленности. Джонс. Контроль за загрязнением водотоков нефтеперерабатывающими заводами. Клэр. Значение законодательства по охране водотоков от загрязнения. Керкбрайд** (The problem of stream pollution. A panel discussion organized by the Chemical Section, the Engineering Institute of Canada, November, 1955. Introduction. Piché Lucien. Control of pollution by pulp and paper mills. Jones Douglas. Pollution control in a petroleum refinery. Clare H. H. The importance of stream pollution legislation. Kirkbride D. S.), Engng J., 1957, 40, № 7, 985—986, 987—988, 988—989, 989—990 (англ.)

Понятие о загрязнении водотоков и способах его определения.

Характеристика СВ бумажной пром-сти и рекомендации по их очистке с учетом производственной рентабельности.

Описание мероприятий по очистке СВ от нефти и фенолов и по нейтр-ции щелочей.

Соображения по вопросу об улучшении законодательства в Канаде на основе опыта Великобритании и США. М. Губарь

32899. **Загрязнение водотоков и качество воды. 1. Река Како. 2. Река Ибо. Окада, Уэсуги** (Okada S., Uesugi K.), Химиэдзи когё дайгаку кэнкю хококу, Repts Himeji Techn. Coll., 1957, № 7, 70—73; 78—80 (японск.; рез. англ.)

Изучено влияние промышленных СВ на реку, вода которой характеризуется высоким хим. потреблением $O_2$ на протяжении ~30 *км* и наличием пены с запахом меркаптанов.

Приведены хим. показатели качества воды в условиях незначительного загрязнения реки СВ. М. Губарь

32900. **Рациональная организация надзора за загрязнением рек. Хок** (A rational program for stream pollution control. Hoak Richard D.), Industr. Wastes, 1957, 2, № 4, 88—91 (англ.)

Критический очерк. Поскольку стандарты качества речной воды имеют, по мнению автора, ограниченное значение, рекомендуется устанавливать степень очистки сбрасываемых СВ с учетом в каждом отдельном случае характера использования реки и экономич. соображений. М. Губарь

32901. **Принудительное перемешивание воды в водохранилищах. Риддик** (Forced circulation of reservoir waters. Riddick Thomas M.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 6, 231—237 (англ.)

Описан аэратор для аэрирования и перемешивания воды в водохранилище емк. ~400 тыс. $м^3$, глубиной 8,4 *м* с подачей 4,3 $м^3/мин$ воздуха при мощности 8 *л. с.* Аэрирование применено с одновременным введением $Ca(OH)_2$ для повышения щелочности и улучшения процесса коагулирования воды. В результате перемешивания (1—2 раза в сутки) в течение недели устранена температурная и кислородная стратификация. После эксплуатации в течение месяца $БПК_5$ во всей массе воды снизилось до 3 *мг/л*, конц-ия $O_2$ достигла 90% насыщения, бикарбонатная щелочность увеличилась с 15 до 35 *мг/л*, кол-во микроорганизмов уменьшилось на 50—80%. Подобные аэраторы могут применяться для разных целей, в частности при очистке СВ в прудах. М. Губарь

32902. **Условия, влияющие на чувствительность рыб к ядам. Уэйсс, Ботс** (Factors affecting the response of fish to toxic materials. Weiss Charles M., Botts James L.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 7, 810—818 (англ.)

В лабор. опытах изучалось токсич. действие (ТД) зарина на рыб *Pimephales promelas, Lepomis cyanellus, Carassius auratus* в зависимости от конц-ии $O_2$ в воде, т-ры, длительности акклиматизации, величины рыб. В воде, насыщ. $O_2$, скорость проявления ТД находится в прямой зависимости от потребления $O_2$ рыбами, отнесенного на 1 *г* их веса. Однако при низкой конц-ии $O_2$ ТД проявляется относительно быстрее вследствие компенсаторного ускорения дыхания. Потребление $O_2$ возрастает с повышением т-ры воды, поэтому до начала опытов рыб следует приучить к условиям аквариума. М. Губарь

32903. **Предотвращение испарения воды химическими методами. Даунинг, Мелбурн** (Chemical conservation of water. Downing A. L., Melbourne K. V.), J. Instn Water Engrs, 1957, 11, № 5, 438—442 (англ.)

Создание поверхностной пленки цетилового спирта (I), рекомендуемое для уменьшения испарения, может понижать скорость растворения $O_2$. Определение описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 24076) коэф. массообмена (КМ) $O_2$ показало, что снижение величины КМ в присутствии пленки I может достигать 60%. На величину снижения КМ влияет значение КМ в исходной воде, ее характер и условия перемешивания. Высказывается опасение, что применение I может повести к возникновению анаэробных процессов в водах, богатых органич. примесями. М. Лапшин

32904. **Концентрация фторидов в питьевых водах провинции Палермо. Индовина, Капотуммино, Лонго** (Dosaggio del fluoro nelle acque potabili della provincia di Palermo. Indovina Renato, Capotummino Giuseppe, Longo Nicolo), Ann. chimica, 1957, 47, № 4, 433—442 (итал.)

Из 118 обследованных образцов конц-ия $F^-$ найдена $<$ 1,00 *мг/л* в 114 образцах; 1,00—2,00 *мг/л* в 3; 20,0 *мг/л* в 1. Определения производились ализарин-цирконовым методом. Н. Туркевич

32905. **Умягчение воды городских водопроводов. Олтман** (Softening of municipal water supplies. Aultman William W.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 8, 327—334 (англ.)

Рассмотрение вопроса с экономич. точки зрения. В США применяется централизованное умягчение воды на водопроводных станциях (до ~ 1,7 *мг-экв/л*) и в

домовых установках (практически до 0). Приведены данные о достигаемой экономии мыла, топлива и т. д.
А. Смирнов

**32906. Водоснабжение в Доха (Катар). Хогг, Суон** (Water supply for Doha, Qatar. Hogg Charles, Swan George Martin), Proc. Instn Civil Engrs, 1957, 7, Aug., 681—701. Discuss., 701—710 (англ.)

Описана станция дистилляции производительностью 600 *т/сутки*. Расход горючего 0,0044 *л* на 1 *л* воды.
М. Л.

**32907. Снижение эксплуатационных расходов на водопроводных станциях. I. Херш. II. Лав** (How to reduce operating costs at water treatment plants. I. Hirsch A. A. II. Love J. L.), Water and Sewage Works, 1956, 103, № 12, 542—546; 546—548 (англ.)

Сообщения о мероприятиях, проведенных в течение ряда лет на водопроводных станциях в Шривпорт и Лафайетт.
Г. Крушель

**32908. Наблюдения над влиянием труб из пластмасс на содержание микроорганизмов в питьевой воде. Аренс, Зигерт** (Weitere Untersuchungen und Beobachtungen über die Beeinflussung der Trinkwasserkeimzahlen durch Kunststoffrohre. Ahrens C. B. F. Walther, Siegert Christina), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 26, 661—663 (нем.)

В водопроводной воде, пропускаемой через вновь установленные трубы из поливинилхлоридного пластиката (I), заметно повышается общий счет бактерий (с 20—40 до 300—4000 в 1 *мл*). Через некоторое время эксплуатации (4 месяца — 1,5 года) этот эффект исчезает: I перестает быть питательной средой. Аналогично ведут себя трубы из полиамидов (II). Отмечено, значительно более быстрое падение конц-ии $Cl_2$ в воде, прошедшей через II, чем в контрольной. Требуется дальнейшее выяснение условий, при которых было бы обеспечено нормальное санитарно-гигиенич. состояние питьевой воды, проходящей через трубы из пластмасс.
Л. Песич

**32909. Коагулирование взвеси с добавкой шлама. Блувштейн И.,** Жил.-коммун. х-во, 1957, № 9, 16—17

Лабораторные опыты по обработке воды р. Клязьмы хлорной известью и $Al_2(SO_4)_3$ с добавлением и без добавления шлама из отстойников показали, что добавка 150—200 *мг/л* шлама позволяет уменьшить расход $Al_2(SO_4)_3$ на 20—25% и сократить время отстаивания с 2 час. до 30 мин. Производственные испытания в зимних условиях показали, что коагулирование с предварительным хлорированием и добавлением шлама обеспечивает соответствие качества осветленной воды ГОСТ. Без добавки шлама такого осветления не достигается. Метод проверен на Горьковском горводопроводе на осветлителях ВНИИГС (где осветление производится без применения коагулятора). Производительность осветлителей увеличилась на 10—12%.
А. Смирнов

**32910. Причины запахов и привкусов питьевой воды. Хок** (The causes of tastes and odors in drinking water. Hoak Richard D.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 6, 243—247 (англ.)

В лабор. условиях показано, что при распаде растительных продуктов в воде образуется ряд фенолов (I) со специфич. запахом. Взаимодействие I с $Cl_2$ не происходит при pH$\sim$ 2,0. При pH > 7,7 для предупреждения хлорфенольного запаха воды следует вводить $Cl_2$ в стехиометрич. соотношении к I (7 : 1) и выдерживать контакт ⩾ 3 час.
М. Губарь

**32911. Вакуумная дистилляция морской воды. Хау** (Vacuum flash distillation of sea water. Howe Everett D. Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № SA-92, 18 pp., ill.) (англ.)

Описана крупная дистилляционная установка для опреснения морской воды (МВ) с одновременным произ-вом механич. энергии, использующая разность т-р $\Delta t$ поверхностных и глубинных вод океана. Испаритель (И) с диаметром зеркала воды $\sim$3,6 *м* имеет плоское днище и колпак в виде полусферы. Теплая МВ подавалась в И по двум трубам на уровне 500 *мм* выше зеркала воды и разбрызгивалась через 64 насадки. В И поддерживалось высокое разряжение, при котором МВ кипела при ⩽ 35°. Образующийся пар отводился из И по вертикальной трубе диам. ~ 500 *мм*, в которой размещена одноколесная импульсная турбина. После турбины пар конденсировался в теплообменнике, охлаждаемом глубинной МВ. Пресная вода откачивалась насосом. Одновременно из И откачивался остаток МВ, обогащенный солями, с такой скоростью, чтобы не происходило их выпадения в твердом виде. Наибольшая $\Delta t$ в опытах достигала 27,8°. Вследствие высокого содержания воздуха, освобождающегося из МВ при ее испарении и достигавшего 15%, коэф. теплоотдачи при конденсации пара не превышал 980 *ккал/м² час град*. Низкая эффективность конденсатора ограничивала производительность установки. Процесс должен быть организован так, чтобы на конденсатор падала подавляющая часть располагаемой $\Delta t$. Разность между т-рами МВ и паром в И, определяемая соотношением кол-в поступающей воды и образующегося пара, в большинстве опытов не превышала 2,8°. Опыты с различными насадками показали, что лучшее парообразование имеет место при турбулентном движении струек, вытекающих с большой скоростью из малых насадок. Наблюдался унос паром мельчайших капель МВ из И и засоление конденсата. Целесообразна установка в И перегородок-отбойников. Включение турбины под нагрузку целесообразно при $\Delta t$ ⩾15°. При малых $\Delta t$ скорость и эффективность ее незначительны.
А. Ровинский

**32912. Очистка жидкостей с помощью искусственных смол. Йонг** (Zuivering van vloeistoffen met behulp van kunstharsen. Jong G. J. de), Chem. weekbl., 1957, 53, № 36, 485-490, Discuss. 490-491 (гол.)

Обзор. Описано применение ионитов для умягчения и обессоливания воды, а также для очистки р-ров сахаров.
О. Ленчевский

**32913. Технологический расчет катионитных фильтров с неподвижным слоем. Дейвид, Пик** (Process design of fixed-bed cation-exchange units. David M. M., Peak R. F.), Trend Engng Univ. Wash., 1957, 9, № 3, 20—26 (англ.)

Изложены общие основы применительно к синтетич. катионитам. Дан расчет ионитового слоя как эмпирич., так и теоретич. (по кривой проскока) методами.
А. Мамет

**32914. Очистка ионитных фильтров от органических загрязнений. Ристроф** (Demineralizers decontaminated. Ristroph J. D.), South. Power and Ind., 1957, 75, № 3, 56—58 (англ.)

На водоочистке электростанций Честерфилд (США), работающей по схеме коагуляция в отстойниках — осветление — Н-катионирование — ОН-анионирование, в результате повышения конц-ии органич. примесей в исходной воде существенно снизилась (~ на 40%) обменная емкость (ОЕ) сильноосновного анионита IRA-410 (А) и ухудшилось качество обессоленной воды. Регенерация А подогретым р-ром NaOH улучшений не дала. При последовательной обработке А 10%-ным р-ром NaCl (из расчета 80 *кг* NaCl на 1 *м³* А) и щел. р-ром гипохлорита (1%-ный р-р NaClO в 1,5%-ном р-ре NaOH; обработка производилась из расчета 10 объемов р-ра на 1 объем А) вытекавшие из фильтра р-ры были окрашены в желтый цвет и сильно пенились. После обработки фильтр был отрегенерирован утроенным кол-вом NaOH и включен в работу

Однако кремнесодержание фильтрата оказалось недопустимо высоким. В результате повторной длительной (10—12 час.) обработки А подогретым 3,5%-ным р-ром NaOH OE была восстановлена и А приобрел первоначальную светлую окраску. Для удаления органич. загрязнений из осветлительных фильтров была проведена промывка их р-ром продажного продукта Zeotone.

Н. Субботина

32915. **Обескремнивание добавочной питательной воды известью. Шрамек** (Die Entkieselung von Zusatzspeisewasser mit Kalk. Šrámek J.), Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer, 1957, № 49, 275—280 (нем.)

Описан новый способ обескремнивания воды путем насыщения ее известью и дымовыми газами с последующим осветлением и Na-катионированием. Исходная вода нагревается в поверхностном теплообменнике до т-ры ~50°, а затем до 80—85° в каскадном подогревателе, который служит также воздухоудалителем. Горячая вода подводится тангенциально в нижнюю конич. часть сатуратора, где проходит сквозь слой извести. Скорость подъема ⩽ 2,5 *м/час*. Чем полнее насыщена вода известью, тем меньше остаточная конц-ия $SiO_2$ (обычно 0,3—0,4 *мг/л*). Перезарядка сатуратора производится через 8—12 час. Продувка — 1 раз в 2 суток. Осветленная вода проходит через фильтр из мраморной крошки (промываемой 1 раз в 2 суток) и поступает в абсорбер каскадного типа, где разбрызгивается и насыщается дымовыми газами (~ 2% $CO_2$), прошедшими очистку от золы (200—300 *мг/м*³) и $SO_2$ (0,2%). К. п. д. абсорбера ~ 30%. Подача газов регулируется по величине pH воды (~9), поступающей в отстойнике. Эффект обескремнивания сильно зависит от полноты очистки дымовых газов. В абсорбере и отстойнике происходит выделение весьма мелкокристаллич. $CaCO_3$. Конструкции сатуратора и отстойника аналогичны. Скорость подъема воды в отстойнике 5,6 *м/час*. Шлам состоит исключительно из $CaCO_3$ (сумма примесей < 0,1%). Отстоенная вода имеет pH 9,2, щелочность 0,3 *мг-экв/л* (соответствующую растворимости $CaCO_3$). Фильтрование воды осуществляется через мраморную крошку или антрацит. Промывка фильтров — 1 раз в 2 суток. Расход промывочной воды 4—5% от производительности установки. Приведены данные о составе исходной воды по 17 установкам: сухой остаток 95—593 *мг/л*; общая жесткость 0,6—8,5 *мг-экв/л*; карбонатная жесткость 0,4—5,8 *мг-экв/л*; окисляемость 10—250 *мг/л* $KMnO_4$; $SiO_2$ 5,0—22,0 *мг/л*. Состав обескремненной воды: сухой остаток 112 *мг/л*; общая жесткость 1,08 *мг-экв/л*; щелочность 0,39 *мг-экв/л*; окисляемость 13,1 *мг/л* $KMnO_4$; $SiO_2$ 0,3—0,7 *мг/л*; Mg и Fe 0. Конц-ия $SiO_2$ > 0,3 *мг/л* обусловлена недостаточной очисткой газов. В среднем наблюдается снижение (в %): сухого остатка 50; $HCO_3^-$ 81; окисляемости 67; общей жесткости 62. После Na-катионирования вода подвергается термич. деаэрации и подается на питание котлов. На одной установке имеет место H-OH-ионирование (вофатиты P и МД). Обработанная вода успешно применяется для питания котлов с давл. 64—100 *ата* при размерах добавка >50%, во многих случаях — 100%

А. Мамет

32916. **О механизме деаэрации воды в струях. Грищук И. К.**, Теплоэнергетика, 1957, № 4, 40—44, 2 (рез. англ.)

Исследованы особенности механизма деаэрации воды в струях на полупромышленной установке со сменной деаэрационной колонкой. Опыты проводили при разных давлениях, плотностях орошения, нагревах воды, а также при разных исходных конц-иях $O_2$ и свободной $CO_2$. Испытаны 4 типа колонок одинакового диаметра (203 *мм*), но отличающиеся высотой насадки, струйной части колонки и другими конструктивными особенностями. Показано, что вертикальная струя воды, падающая в паровой или паро-газовой среде, обладает эжектирующей способностью, вследствие чего она обогащается газами, содержащимися в конденсирующемся паре. Это явление усиливается с повышением плотности орошения и нагрева воды; оно имело место при длине водяной струи 290 и 600 *мм* и давлениях пара 1,5, 2,5 и 4,0 *ат*. Установлено, что в паровом пространстве перед насадкой деаэрация воды в струях сравнительно мало эффективна.

А. Мамет

32917. **Подготовка питательной воды для котлов высокого давления во второй пятилетке. Вюнш** (Úprava napájacej vody pre vysokotlakové kotly v druhej pätročnici. Wünsch Jozef), Strojnoelektrotechn. časop., 1957, 8, № 4, 284—294 (словацк.; рез. русск.. нем.)

Перспективный обзор.

М. Л

32918. **О практике фосфатирования котловой воды. Михельсон В. И.**, Энерг. бюл., 1957, № 9, 22—25

Изложены основные положения фосфатирования котловой воды и описаны методы дозирования реагента. Плунжерный насос-дозатор фирмы Милтон-Рой (производительность 30 *л/час*, напор 44 *ата*, регулирование хода поршня в пределах 0—76 *мм*) и 2 насоса той же конструкции, изготовленные в мех. мастерской станции, бесперебойно работают 3 года. При эпизодич. подаче большого кол-ва фосфата используется обычный напорный дозатор-вытеснитель.

А. Мамет

32919. **Значение измерения водорода при эксплуатации котлов высокого давления. Ульрих** (Ziele und Grenzen der Wasserstoffmessung im Hochdruckkesselbetrieb. Ulrich E.), Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer, 1957, № 49, 252—259 (нем.)

**В результате коррозионных процессов, в частности при взаимодействии перегретого водяного пара с Fe, выделяется водород. Более целесообразным, чем определение конц-ии $H_2$ в паре, является определение водородного числа ($\omega_{эфф}$), характеризующего уд. выделение $H_2$ и тем самым интенсивность коррозии: $\omega_{эфф} = QN/F_{об}\tau$, *см*³ / *м*² *час*, где $Q$ — общее кол-во $H_2$, образующегося в котле, *см*³; $F_{об}$ — общая площадь окисления, *м*²; $\tau$ — время контакта с паром, час.; $N$ — производительность котла, *т / час*.. Водородное число для какой-либо конкретной точки может быть выражено как $\omega' = (dQ / dF_{об}) N / \tau$, *см*³ / *м*²·*час*. Эффективное водородное число определяется как интеграл:**

$$\omega'_{эфф} = 1 / F_{об} \int_0^{F_{об}} \omega' dF.$$

**Определение водородного числа позволяет сделать некоторые выводы о коррозионных процессах, протекающих в паро-водяном тракте. Однако обычно трудно точно судить о корродируемой площади и поэтому трудно правильно оценить опасность в данном конкретном случае. Даны рекомендации по размещению пробоотборников пара по тракту для возможно более точной идентификации места, захваченного коррозией, и описана методика определения $H_2$ в паре. Приведены ф-лы и эксплуатационные графики, позволяющие оценить изменение водородного числа во времени, толщину окисной пленки различного состава при различной т-ре и другие характеристики.**

О. Мартынова

32920. **Обессоленная вода в эксплуатации котлов.—** (Vollentsalztes Wasser im Kesselbetrieb.—), Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer, 1957, № 49, 233—237 (нем.)

ей опыта эксплуатации паровых котлов при питании
ей опыта эксплуатации паровых котлов при питании их химически обессоленной водой (ОВ). ОВ обладает исключительно низким солесодержанием, меньшим, чем у дистиллята испарителей и конденсата турбин. Аналитич. определение сухого остатка ОВ требует

спец. предосторожностей и особой методики. Единственным надежно определяемым показателем качества ОВ является электропроводность, которая на многих установках < 0,1 μ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Конц-ия $SiO_2$ и $Na^+$ 0,01—0,03 *мг/л*, остальных ионов — измеряется тысячными долями *мг/л*. Конц-ия органич. в-в незначительна. ОВ не агрессивна по отношению к металлу не препятствует образованию защитной пленки $Fe_3O_4$ и не вызывает разрушения последней. Не зафиксировано ни одной аварии, непосредственно связанной с применением ОВ. Переход на ОВ часто выявляет наличие скрытых неплотностей в котлах, что требует постепенности при его осуществлении. Как старые так и новые паровые котлы (барабанные и прямоточные) после длительной работы на ОВ находятся в отличном состоянии. Отмечена длительная эксплуатация котла Бенсона с давл. 100 *ата* при 100%-ном питании его ОВ, вместо ранее применявшегося конденсата парообразователей. Другой котел Бенсона 110 *ата* длительно работал с добавком ОВ 2—5%. А. Мамет

32921. **Автоматическое регулирование нормы качества котловой воды. Пынин Н. А.,** Сб статей по энергетике. М., Металлургиздат, 1957, 271—277

При постоянном в течение длительного времени солесодержании питательной воды, или при незначительных колебаниях его, можно применять схемы регулирования солесодержания котловой воды только по расходу питательной воды или пара, без корректирования продувки котла по солемеру. При значительных периодич. изменениях солесодержания питательной воды необходимо применять второй регулятор продувки, действующий в зависимости от изменений солесодержания котловой или питательной воды. Для поддержания установленного соотношения между расходами питательной и котловой воды следует сблокировать питательный клапан и клапан продувки. При повышенных нагрузках котла нужно соответственно подбирать профиль иглы продувочного клапана или ставить на обводе периодически включаемый (при высоких нагрузках) второй регулирующий клапан. А. Мамет

32922. **Строительные элементы установок для полного обессоливания воды. Ханниг, Хёмиг** (Bauelemente von Vollentsalzungsanlagen. Hannig H., Hömig H. E.), Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer, 1957, № 49 237—251 (нем.)

Приведены указания по компоновке и проектированию установок. О. Ленчевский

32923. **Использование и эффективность химической обработки воды для градирен.—** (Water utilization and treatment efficiency of Gulf Coast cooling towers.—), Corrosion, 1957, 13, № 8, 527t—530t (англ.)

Приведены данные по 49 градирням 16 предприятий нефтеперерабатывающей и хим. пром-сти шт. Техас. О. Ленчевский

32924. **Рекарбонизация дымовыми газами воды, идущей на охлаждаемые элементы металлургических агрегатов. Олейник Е. Д., Погорелый В. П.,** Сб. статей по энергетике. М., Металлургиздат, 1957, 246—260

Описан опыт работы установки. М. Л.

32925. **Условия безнакипного режима работы конденсаторов. Немет, Декан** (A kondenzátor vízkőmentes üzemének feltételei. Németh Éva, Dékán János), Magyar energiagazd., 1956, 9, № 11—12, 454—460 (венг.)

Изучался вопрос изменения состава циркуляционной воды на ТЭЦ. Исходя из представлений об углекислотном равновесии и учитывая скорость кристаллизации $CaCO_3$, авторы приводят графики, позволяющие определить предельно допустимую жесткость охлаждающей воды, при которой накипь не образуется, а также подсчитать кол-во образующейся накипи при повышенной жесткости. Даны два примера расчета. Д. Пюшпеки

32926. **Повышение надежности и экономичности работы дизельных электростанций. Панин В.,** Жил.-коммун. х-во, 1957, № 9, 10—11

Описана обработка воды в замкнутых системах охлаждения быстроходных дизелей смесью $Na_3PO_4$ и хлебного крахмала (в соотношении 6 : 1) или $K_2Cr_2O_7$. Рекомендуется применение в ряде случаев двухконтурной системы охлаждения (в первом, замкнутом контуре — дистиллат; во втором — обычная вода). Описана также установка с радиаторным охлаждением. А. Мамет

32927. **Обработка воды гипохлоритом для предотвращения биологических обрастаний. Спрингс** (Hypochlorination for slime control. Springs James D.), Power, 1957, 101, № 6, 102—104 (англ.)

Изложены результаты двухлетнего опыта эксплуатации 2 электростанций при обработке охлаждающей воды конденсаторов турбин гипохлоритом. Первоначально применялась обработка воды $Cl_2$ (по 12 мин. каждые 2 часа; конц-ия остаточного $Cl_2$ 0,5 *мг/л*). Хлоропоглощение воды в среднем ~ 6 *мг/л*. При одинаковом режиме хлорирования расходы на гипохлорит натрия оказались значительно большими, чем на $Cl_2$. Изменение режима (30 мин. через 24 часа при избытке 5—10 *мг/л* $Cl_2$) сделало применение гипохлорита экономически более выгодным, чем $Cl_2$, при более удобной эксплуатации. А. Мамет

32928. **Мокрое сжигание органических примесей сточных вод. Шмидт** (Die Naßverbrennung organischer Abwässer. Schmidt Erwin), Oesterr. Wasserwirtsch., 1957, 9, № 8-9, 186—191 (нем.)

Мокрое сжигание (МС) представляет собой быстрый процесс непрерывного сжигания органич. в-в (находящихся в СВ в любом дисперсном состоянии, при любых разбавлениях) до $CO_2$ и $H_2O$ с помощью $O_2$ воздуха при высоких т-ре и давлении. В качестве примера рассмотрено МС сульфитных щелоков, которые подогреваются острым паром до 150° и закачиваются в реактор под давл. в 100 *ати*. Одновременно под тем же давлением непрерывно подается воздух. Т-ра в реакторе повышается до 270—300°. Паро-газовая фаза после отделения от обработанной СВ подводится к турбинам для воспроизводства энергии, затраченной на процесс МС. Затрата энергии резко растет с повышением т-ры процесса, в связи с этим в Швеции считается наиболее целесообразным вести МС при 225° в сочетании с обугливанием 50% твердой фазы. Для понижения рабочего давления в реакторе рекомендуется максимально возможный отбор из него пара что можно осуществить, если теплота сгорания расходуется исключительно на превращение жидкости в пар. В этом случае резко снижается парц. давление образующихся газов ($N_2$, $CO_2$). В сравнении с обычными способами упаривания и сжигания щелоков, при которых регенерация тепла составляет 40%, возврат тепла при МС достигает 85—90%. Метод свободен от других недостатков обычных способов: инкрустации в топках, образования известковой пыли в циклонах, необходимости больших конц-ий шлама. МС может с успехом применяться для сжигания других разб. отходов, в частности для бытовых СВ. С. Конобеев

32929. **Дезаминирование аминокислот водорослями *Nitzschia thermalis* и *Scenedesmus bijugatus*. Сёуберт** (Amino acid deamination by *Nitzschia thermalis* and *Scenedesmus bijugatus*. Saubert Synnove), S. Afric. J. Sci., 1957, 53, № 13, 335—339 (англ.)

На последних стадиях процесса биохим. очистки СВ наблюдается накопление водорослей *N. thermalis* (I) и *S. bijugatus* (II). Чистые культуры I и II, выделен-

ные из СВ, культивировались в стерильных условиях на питательной среде, содержащей в качестве единственного источника N различные аминокислоты. За 2-месячный период наблюдений до 80% органич. N было переведено водорослями в свободный $NH_3$.

Е. Дианова

32930. **Изменение биохимического потребления кислорода под влиянием некоторых органических и минеральных веществ. Соломон, Чоарэ-Кополович, Штернхелль** (Variaţii ale consumului biochimic de oxigen datorite unor substanţe organice şi minerale. Solomon I., Cioară-Copolovici E., Sternhell H.), Igiena, 1957, 6, № 1, 72—79 (рум.)

Прибавление к природной воде лактозы и пептона (1—100 *мг/л*) способствует увеличению БПК; более сильное влияние оказывает пептон. Соли тяжелых металлов в конц-иях 0,05—10 *мг/л* снижают БПК: Ba, Mn и Fe на 50—75%; Pb, Cd, Cr, Zn и Co в 2—3 раза; Ag и Cu в 4 раза; Hg в $\geqslant$ 10 раз. В конц-иях $<$ 1 *мг/л* соли Cu повышают БПК.

А. Лопушанский

32931. **Станция аэрирования производительностью 7600 *м³/сутки*. Ле-Ван** (Fairless Steel Mill — Fairless Hills — New" 2-MGD activated sludge plant. Le-Van Howard A., Jr), Wastes Engng, 1957, 28, № 7, 338—341, 344 (англ.)

Описана новая станция для очистки СВ (Моррисвилл, Пенсильвания), рассчитанная на обслуживание 17 500 человек при норме 378 *л* на человека в сутки. СВ содержат дробленый мусор и характеризуются: $БПК_5$ 364 *мг/л*; pH 6,9—7,9; грубодисперсные примеси 200 *мг/л*. Преаэраторы рассчитаны на 0,5 часа, первичные горизонтальные отстойники на 1,5 часа, вторичные — на 2,5 часа (удаление осадка механич.), аэротенки — на период аэрирования 10 час., илоуплотнители — на 5 час. Осадок из метантенков подается на иловые площадки (норма 0,17 $м^2$ на человека). Очищ. СВ хлорируются. Эффект очистки: $БПК_5$ 18 *мг/л*, грубодисперсные примеси 8 *мг/л*, остаточный $Cl_2$ 0,6 *мг/л*.

В. Разнощик

32932. **Модернизация перегруженной станции биохимической очистки сточных вод. Ли** (Modernization of an overloaded sewage treatment plant. Lee Lester D.), Public Works, 1957, 88, № 9, 149—150 (англ.)

Заменено устаревшее оборудование. Условно чистые воды пром-сти, перегружавшие станцию, отведены непосредственно в водоем.

В. Разнощик

32933. **Механизация станции очистки сточных вод малой производительности. Хефлинг** (Even a «miniature» plant can be mechanized and flexible. Hefling A. W.), Wastes Engng, 1956, 27, № 12, 638—639, 659 (англ.)

Описаны очистные сооружения поселка Тьюрон имеющего 700 жителей.

Г. Крушель

32934. **Проект станции очистки сточных вод, периодически затопляемой при разливах реки. Лавлесс** (Novel design of pre-aeration plant anticipates periodic river flooding. Loveless Roger W.), Wastes Engng, 1957, 28, № 6, 282—285 (англ.)

Станция расположена в пойме р. Огайо и может периодически затопляться при разливах (статистически 1 раз в 15 лет). В состав сооружений станции входят: преаэратор, рассчитанный на 45 мин., имеющий секцию, в которую, при необходимости, можно добавлять коагулянты; первичные отстойники с расчетным временем пребывания 1 час 35 мин.; метантэнки, осадок из которых после обезвоживания на вакуум-фильтрах сжигается. СВ после хлорирования сбрасываются в р. Огайо.

С. Конобеев

32935. **Станция очистки сточных вод для условий холодного климата. Смит, Лейба** (Cold weather waste treatment plant. Smith R. L., Leibee H. C.), Public Works, 1957, 88, № 5, 139—140 (англ.)

32936. **Работа станции очистки сточных вод на газе метантенков.**— (Energy independence of sewage works.—), Oil Engine, 1957, 25, № 288, 128—129 (англ.)

Подробно описано силовое оборудование вновь выстроенной станции в Стафforде (США).

А. Симкин

32937. **Установки для очистки бытовых сточных вод коммерческих баз. Райт** (Sewage treatment for shopping areas. Right C. E.), Public Works, 1957, 88, № 5, 106—107, 235—236 (англ.)

Описаны проекты 2 установок. Одна из них расположена на глубине 4,2 *м*, занимает площадь 14 × 24 *м* и рассчитана на средний расход СВ 3,7 *л/сек*. СВ, пройдя решетки, подаются пневматич. эжекторами на первичный отстойник, совмещенный с метантенком. Для удаления жира в схему включен флотатор. С первичного отстойника СВ поступают на биофильтры. В часы отдыха при миним. нагрузке осуществляется рециркуляция для поддержания активности биофильтра. Осадок из метантенка подается насосами в цистерны и периодически вывозится.

С. Конобеев

32938. **Подземное распространение радиоактивных стоков. Оркатт, Рифаи, Клейн, Кауфман** (Underground movement of radioactive wastes. Orcutt R. G., Rifai M., N. E., Klein G., Kaufman W. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 7, 791—804 (англ.)

С целью установления возможности выпуска радиоактивных СВ в поглощающие горизонты проведено исследование закономерностей снижения конц-ии содержащихся в СВ примесей в результате их распространения в грунтах. Для условий отсутствия обмена ион теоретически выведено ур-ние: $c/c_0 = [1 - erf\,(1 - V/vf)\cdot(D_m V / Lvf)^{-1/2}]$, где $c_0$ и $c$ — исходная и конечная конц-ии примеси; $V$ — пройденный объем; $L$ — длина пройденного пути; $vf$ — объем пор среды; $D_m$ — константа дисперсии, зависящая от эффективного диаметра, коэф. равномерности и формы частиц. Приведены графики зависимости $c/c_0$ от $V/vf$ при различном $D_m/L$. Получено хорошее соответствие эксперим. и расчетных данных. При наличии обмена ионов рассматривается зависимость $c/c_0$ от безразмерного параметра $T = c_0\,(V - vf)/q_{\sim}\rho_b v$ (где $q_{\sim}$ — предельная конц-ия иона в твердой фазе при данной $c_0$; $v$ и $\rho_b$ — факторы, учитывающие объем и плотность среды) для различных значений параметра емкости слоя $s = k\,(vf/R)$ (где $k$ — константа скорости, $R$ — объемная скорость течения). Отношение средней линейной скорости движения $F$ какого-либо иона к средней скорости движения жидкости $\rho$ дано ур-нием: $F / S = 1 / (1 + q_{\sim}\rho_b / c_0 f)$. Эксперим. определение (при помощи $Ca^{45}$) обменной емкости различных реликтовых песков показало, что она колеблется в пределах 0,3—13,0 *мг-экв.* на 100 *г*. Константы равновесия в системах Ca/Sr для различных сред изменяются в пределах 0,98—1,68; в системе Ca/Na — 5,3. Низкое значение pH снижает обменную емкость по Sr и Ca и уменьшает величину константы равновесия.

О. Мартынова

32939. **Проблема очистки сточных вод от газификации бурого угля. Лоренц** (Abwasserprobleme der Braunkohlenchemie. Lorenz Karl. Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1957, № 1, 27 S., ill.) (нем.)

Обзор. Библ. 10 назв.

М. Л.

32940. **Обесфеноливание сточных вод. Шервуд** (Allontanamento dei fenoli dalle acque di scarico di raffineria. Sherwood P. W.), Riv. combust., 1957, 11, № 6, 380—389 (итал.)

Обзор. Библ. 10 назв.

М. Л.

32941. **Результаты исследования доочистки нефтесодержащих стоков на опытной установке Москов-**

**ского нефтеперерабатывающего завода. Монгайт И. Л., Родзиллер И. Д.,** Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 7, 19—23

Приведены данные, характеризующие работу установки за 1955 г. СВ могут быть эффективно очищены химически и фильтрованием через кварцевый песок. Флотация воздухом не дала высокого эффекта. Рекомендуется следующая схема очистки: песколовка, нефтеловушка, земляной пруд-отстойник, кварцевые фильтры. С. Конобеев

32942. **Разрушение озоном фенолов, содержащихся в сточных водах нефтяной промышленности. Неговский** (Ozone method for destruction of phenols in petroleum waste waters. Niegowski S. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 10, 1266—1272 (англ.)

Описаны опыты по окислению фенолов (Ф) $O_3$ в чистых р-рах и в СВ. В чистых р-рах лучшие результаты получены при pH 11,4: для снижения конц-ии Ф со 100 до 0,05 *мг/л* требуется 180 *мг/л* $O_3$. При работе со СВ на 1 ч. Ф требуется 1,5—10 ч. $O_3$. Скорость р-ции прямо пропорциональна конц-ии реагирующих в-в. Б. Краснов

32943. **Обработка сточных вод по способу Корби.—** (The Corby effluent treatment process plant.—), Water and Sanit. Engr, 1957, 6, № 5, 210—211 (англ.)

СВ сульфатного цеха коксохим. з-да в Авенью (расход $\sim$850 *м³/сутки*), содержащие $CaCl_2$, $CNS^-$ (230 *мг/л*), $S_2O_3^{2-}$ (150 *мг/л*), фенолы (750—1000 *мг/л*) и имеющие pH 9—10, окисляемость $\leqslant$ 4000 *мг/л*, подвергаются следующей обработке: 1) отстаивание в течение 8 час.; 2) охлаждение; 3) фильтрование на песчаных фильтрах; 4) подкисление HCl; 5) последовательное фильтрование через 3 ионитных фильтра, на которых удаляются $S_2O_3^{2-}$ и $CNS^-$ (фильтры регенерируются р-ром $NH_3$: из отработанного регенерирующего р-ра избыток $NH_3$ отгоняется, а остаток концентрируется до объема $\approx$1% от исходных СВ); 6) фильтрование через угольные фильтры для удаления одноатомных фенолов и смоляных к-т; фильтры регенерируются $C_6H_6$; остающиеся после отгонки $C_6H_6$ фенолы и к-ты подвергаются переработке на спец. установке. Фильтрат после угольных фильтров нейтрализуется известью. Он бесцветен, нетоксичен и может быть сброшен в канализационную систему. М. Лапшин

32944. **Обработка сточных вод в Авенью.—** (Effluent treatment at Avenue.—), Coke and Gas, 1956, 18, № 211, 475—476 (англ.)

См. предыдущий реферат. М. Л.

32945. **О работе биостанции Щекинского газового завода. Гончарова Н. А.** В сб.: Очистка пром. сточн. вод. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 32—34

Биохимическая очистка СВ, осуществляемая в аэротенках-смесителях (время пребывания СВ 8—10 час; интенсивность аэрирования 10—12 *м³* воздуха на 1 *м²* поверхности аэротенка; кол-во активного ила 2—4 *г/л*) после предварительной экстракции фенолов и пропуска СВ через угольные фильтры, характеризуется следующими показателями: снижение БПК с 150—400 до 10—30 *мг/л*, летучих фенолов с 40—60 до 0,07—0,2 *мг/л*. Конц-ия нитратов в очищ. СВ 13—80 *мг/л*. Очищ. СВ подаются на гидрозолоудаление. М. Лапшин

32946. **Проблемы очистки сточных вод предприятий металлообрабатывающей промышленности.— Очистка сточных вод от обработки металлов. Алле. Сточные воды цехов травления металлов и гальванопокрытий. Нуазетт** (Problemes poses par l'epuration des eaux residuaires d'ateliers de traitement des metaux.— Traitement des eaux residuaires du travail des metaux. Allais G. Eaux residuaires de decaperies et de galvanoplastie. Noisette G.), Assoc. franc. étude eaux. Reunion du 2 mai 1957. Paris, 1957, I—III; 1—8. Discuss. IV—VII; 1—4 (франц.)

Вступительная статья к докладам на коллоквиуме Ассоциации.

Современное состояние вопросов: сокращения расхода СВ, оборотного использования воды, очистки Cr-, CN-содержащих и кислых СВ, иллюстрированное конкретными примерами.

Практич. указания по анализу, токсичности и очистке СВ. М. Лапшин

32947. **Обработка сточных вод, содержащих цианиды. Джонсон** (Cyanide plating waste disposal. Johnson D. R.), Metal Finish., 1957, 55, № 6, 85—86. Discuss., 87 (англ.)

В лабор. условиях получены сравнительные данные по разложению цианидов Cd кипячением в течение 48 час. при 105° то же — в присутствии $Na_2CO_3$ (100 *г/л*); то же при аэрировании р-ра воздухом, а также в присутствии катализаторов — железного и медного порошков. Лучшие результаты получены в опытах, в которых к 1 *л* р-ра $Cd(CN)_2$ по каплям прибавлялся к 1 *л* нагретого до 127—150° р-ра, содержащего 600 *г/л* NaOH, при одновременном аэрировании. Кипячение продолжалось 28 час. до момента, когда весь р-р цианида был прилит к щелочи. За 24 часа конц-ия цианидов снизилась со 100 до $\sim$3,5 *г/л*. С. Конобеев

32948. **Применение ионитов в металлургии и аналитической химии редких металлов (I). Гэлэцяну** (Utilizarea schimbătorilor de ioni în metalurgia şi chimia analitică a metalelor rare (I). Gălăţeanu I.), Rev. chim., 1957, 8, № 1, 15—19 (рум.; рез. русск., нем.)

Для выделения Mo из СВ (конц-ия Mo 0,2—0,8 *г/л*) гидрометаллургич. пром-сти рекомендуется анионит (А), получаемый конденсацией 3 молей формальдегида с 1 молем меламина при 80—90° и pH 6. Фракцию А крупностью 0,2—0,3 *мм* обрабатывают р-ром $H_2SO_4$ и дают набухнуть в воде. Обменная емк. 4 *мг-экв.* на 1 *г* сухого А. В лабор. условиях опыты проводились с р-ром, содержащим (*г/л*): Mo(6+) 0,6, $SO_4^{2-}$ 27; $Cl^-$ 28; $ClO_3^-$ 0,9; $SiO_2$ 0,03; $Ca^{2+}$ 12; $Na^+$ 21; pH 8—8,5. Наилучшие результаты получены при подкислении р-ра до pH 2—3. При скорости фильтрования 10 *м³* на 1 *м³* А в 1 час до момента проскока через 1 *м³* А может быть профильтровано 160 *м³* р-ра. Для десорбции $MoO_4^{2-}$ через А (после промывки его водой) пропускался р-р $NH_4OH$ (20 *г/л*) в кол-ве 5 *м³/м³* А, со скоростью 5 *м³/м³* А в 1 час. Средняя конц-ия Mo в аммиачном р-ре 55 *г/л*. Регенерация А производилась пропусканием через него 4,5 *м³* р-ра $H_2SO_4$ (20 *г/л*) на 1 *м³* А. Возможно извлечь 180—200 *кг* $MoO_3$ 1 *м³* А. Б. Маноле

32949. **Обработка сточных вод цехов гальванических покрытий путем химического осаждения и вакуум-фильтрования. Смолл, Граулих** (Plating waste disposal by precipitation and vacuum filtration. Small H. M., Graulich W. C.), Industr. Wastes, 1957, 2, № 3, 75—78 (англ.)

Сброс СВ, содержащих $CN^-$, в пруды не разрешает вопроса их обезвреживания, в связи с опасностью загрязнения почвы и рек при затоплении в паводок. Единственным целесообразным способом является хим. обработка СВ с последующим обезвоживанием 1% осадка на вакуум-фильтрах. При 16 час. работы в сутки на 100 *м³* осадка требуется 32 *м²* площади фильтрования. С. Конобеев

32950. **Рациональные методы нейтрализации сернокислых стоков травильных отделений. Брук-Левинсон Г. Л.** В сб.: Очистка пром. сточн. вод. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 170—175

Изучалась зависимость кол-ва осадка (О), образующегося при нейтр-ции, от степени разбавления тра-

вильных р-ров промывной водой. Совместная нейтр-ция (с применением 10%-ного известкового молока) приводит к значительному увеличению объема О. Меньшие объемы получаются при раздельной обработке СВ и последующем их смешении. Увеличение степени разбавления сопровождается повышением влажности О (с 93 до 98%) и изменением скорости осаждения (при совместной обработке и скорости протока 0,2 *мм/сек* выпадает 12% О, а при скорости 1,2 *мм/сек* — 2% при раздельной обработке соответственно 60 и 32%). Для сокращения объема О (в 2,5—3 раза) рекомендуется сухое дозирование извести. О при этом имеет влажность ⩽ 60—65%, не требует обезвоживания и может использоваться для изготовления гипсовых изделий и для других целей. Для освобождения промывных СВ от продуктов нейтр-ции рекомендуется пропуск их через осветлитель со взвешенным слоем (задержание до 65—97% О). По сравнению с простым отстаиванием объем О сокращается в 2—3 раза. Лучшие результаты получены на щелевом осветлителе. П. Кандзас

32951. **Оборотное водоснабжение на заводе по производству медной проволоки. Перк** (Water conservation and reclamation system for a copper wire mill. Pirk G. W.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 7, 805—809 (англ.)

Сообщается об успешном опыте введения оборота воды. СВ подщелачиваются NaOH до pH 9,5—10,5. При этом происходит быстрая коагуляция мелкодисперсной окиси меди, которая задерживается в отстойнике. Конц-ия Cu снижается до 45 *мг/л*. В результате осуществления указанного мероприятия резко снизилось потребление воды из городского водопровода. За год выделено из отходов ~ 450 *т* Cu. М. Лапшин

32952. **Борьба с загрязнением водоемов.** (An answer to stream pollution.—), Text. Inds, 1957, **121**, № 7, 71—73 (англ.)

Описаны мероприятия, осуществленные на одной текстильной ф-ке с целью предотвращения загрязнения водоема. Технологич. процесс ряда цехов изменен таким образом, чтобы снизить кол-во примесей, сбрасываемых со СВ. Не представилось возможным осуществить это для СВ цехов отбелки и обработки. Замена в последнем крахмалсодержащих продуктов на синтетич. продукты, имеющие малое БПК, слишком дорога. Проведено разделение СВ на конц. и разб. Последние направляются в пруды и далее сбрасываются в реку. Конц. СВ (из них 4 $м^3$ в сутки от цеха крашения) подвергаются биохимич. очистке в аэротенках спец. конструкции, разделенных продольной перегородкой на 2 отделения (впуск СВ производится вдоль боковой продольной стенки). В 1-м отделении СВ аэрируются при интенсивном перемешивании; во 2-м активный ил отстаивается, а осветленная СВ собирается лотком, расположенным сверху у противоположной продольной стенки. Конструкция обеспечивает надлежащее созревание организмов в сооружении. При расходе СВ на каждый из 2 аэротенков ~ 82 $м^3$/*сутки* и расходе воздуха 5,6 $м^3$/*мин* $БПК_5$СВ снижается с 1000 до 50 *мг/л*. Сооружения рассчитаны на прием СВ с pH до 12. С. Конобеев

32953. **Очистка сточных вод заводов сухой перегонки древесины. Крысинский Б. В., Горчакова Е. В.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 6, 3—5

Разработан метод очистки СВ, содержащих: фенолы, сложные эфиры, органич. к-ты, спирты, альдегиды, кетоны, фурановые соединения, производные пирана, углеводороды и углеводы. СВ характеризуются высокой окисляемостью (до 64000 *мг/л* $O_2$) и большим расходом $Br_2$ (до 60000 *мг/л*). Сущность метода заключается в окислении органич. примесей $O_2$ воздуха под давлением до 100 *атм*, при т-ре до 250° с одновременным получением уксуснокислого Na. Процесс проводится в присутствии $Na_2CO_3$, вводимого перед очисткой в кол-ве, необходимом для нейтр-ции органич. к-т как уже содержащихся в СВ, так и образующихся при окислении. В зависимости от режима, примеси могут окисляться или до $CO_2$, или до органич. к-т. Уксусная и муравьиная к-ты образуют с $Na_2CO_3$ натриевые соли и свободную $CO_2$. Упариванием СВ после окисления получают технич. $CH_3COONa$. Конденсат без дополнительной очистки может быть спущен в водоем. Приводятся данные о влиянии т-ры, давления, характера и кол-ва щел. реагента и р-ции среды на степень окисления. Отмечается, что существующие методы экстракции или конденсация (с формальдегидом) не обеспечивают полную очистку СВ. Применение биохим. методов вызывает необходимость предварительной очистки СВ от смол и масел, а также значительного разбавления, что резко увеличивает стоимость очистки. П. Кандзас

32954. **Проблемы, связанные с поступлением в водотоки сточных вод бумажной промышленности. Шен** (Sur les problèmes que pose le déversement dans les rivières des liqueurs résiduaires papetières. Chene M.), Res. pathol. gén. et physiol. clin., 1957, **57**, № 689, 967—975 (франц.)

Дана характеристика СВ, кратко описаны способы их утилизации и очистки. М. Губарь

32955. **Борьба с загрязнением водоемов целлюлозно-бумажной промышленностью. Бейкон** (Pollution control by the northwest pulp and paper industry. Bacon Winton W.), Paper Mill News, 1957, **80**, № 30, 12—13 (англ.)

32956. **Исследование БПК сульфитных щелоков, барды и сточных вод от их переработки. Мейнк** (Untersuchungen über den biochemischen Sauerstoffbedarf der Sulfitablauge und Sulfitschlempe von Zellstoffabriken. Meinck Fritz), Das Papier, 1955, **9**, № 13-14, 327—332 (нем.)

Автором экспериментально установлено, что людской эквивалент сульфитных щелоков, образующихся при выработке 1 *т* целлюлозы, соответствует 3500 человек при варке еловой и 8500 человек при варке буковой древесины. Переработка сульфитных щелоков на спирт снижает нагрузку на водоем на 25—30%. Использование для получения дрожжей — на ~ 50%. БПК сульфитных щелоков не подчиняется ур-нию мономолекулярной р-ции. Указывается, что людской эквивалент, несмотря на свое важное значение, является лишь одним из многих факторов, характеризующих загрязнение водоемов СВ. М. Белецкая

32957. **Биохимическое потребление кислорода общего стока производства сульфатной целлюлозы. Грир, Гиллеспи, Трасселл** (Biochemical oxygen demand of total effluent from full-bleach kraft mill. Greer B. A., Gillespie R. E., Trussell P. C.), Tappi, 1956, **39**, № 8, 599—603 (англ.)

Проведены систематич. параллельные определения БПК (для 5—20 суток при разбавлении стандартной и морской водой), ХПК, сухого остатка и потери при прокаливании. Средние значения этих показателей (в *мг/л*): $БПК_{20}$ (при разбавлении стандартной водой) 135; $БПК_{20}$ (при разбавлении морской водой) 157; ХПК 228; сухой остаток 1119; потеря при прокаливании 424. Отмечено изменение константы скорости БПК от 0,106 до 0,095 для 5 и 15 суток. Расчет величины БПК по другим показателям (с использованием коэф. корреляции) дает большие отклонения и поэтому не рекомендуется. М. Лапшин

32958. **Новый способ анаэробной очистки сточных вод мясокомбинатов. Петрашек** (New era in treatment of packinghouse waste opens with successful

start of anaerobic unit at Wilson plant. Pietraszek Gregory), Nat. Provisioner, 1957, **137**, № 2, 18—20, 23—25, 39—40, 42 (англ.)

На основании опытов по анаэробному сбраживанию СВ, проведенных на полупроизводственной установке, была построена и пущена в эксплуатацию станция, состоящая из усреднителя, отстойника, двух камер сбраживания (КС), одна из которых снабжена дегазатором, и двух сепараторов для отделения жидкой фазы от анаэробного ила. Устройство дегазатора в КС обеспечило большую однородность сбраживаемой смеси. Конц-ия анаэробного ила в КС поддерживалась в пределах 12—15 *г/л*, при этом ил из сепаратора возвращался в КС в соотношении 1 : 3 (к находящемуся в КС), 0,6% избыточного ила (от объема возвратного) сбрасывалось в пруд. Надъиловая жидкость, выходящая из сепаратора, имела БПК$_5$ 65 *мг/л*, конц-ию грубодисперсных примесей 92 *мг/л* (в исходных СВ соответственно 1558 и 964 *мг/л*). Время пребывания СВ в КС 14,3 часа, в сепараторе 5,8 час. Средняя нагрузка на КС ~ 26 *кг* БПК на 1 *м*$^3$ в сутки. Оптимальная т-ра 35°. С. Конобеев

**32959. Новое и старое в обработке сточных вод боен. Стеффен** (The new and the old in slaughter house wastes treatment processes. Steffen A. J.), Wastes Engng, 1957, 28, № 8, 401—404 (англ.)

СВ предприятий небольшого масштаба рекомендуется, после предварительного отстаивания, периодически напускать (50—150 *м*$^3$/*м*$^2$ в сутки) на песчаные фильтрующие площадки, с высотой слоя песка 0,6—0,9 *м*, крупностью 0,2—0,5 *мм* на гравийном подстилающем слое. В результате фильтрования БПК СВ снижается на 85—95%. Можно также применять обработку гипохлоритом кальция (из расчета 620 *мг* на 1 *кг* живого веса скота) или сульфатом Al (дозы 1125—2250 *мг/л* СВ). Снижение БПК составляет 60—70%. Для предприятий с производительностью > 4,5 *т* живого веса в сутки рекомендуются песчаные фильтрующие площадки и биофильтры. При кратности рециркуляции 4,5—5 и начальном БПК 720—750 *мг/л* эффект снижения БПК достигает 95%. Можно применять анаэробное сбраживание; продолжительность 12 час.; остаточное БПК$_5$ 50 *мг/л*. При большом разбавлении в водоеме можно ограничиться отстаиванием и разложением органич. примесей в септиктэнках, снижающих БПК на 78—93% (остаточное БПК 100—300 *мг/л*). Наиболее экономичный и простой способ — поля орошения с предварительным пропуском СВ через сита. Скорость фильтрации ~ 0,5 *см* в мин. Высота слоя напуска 0,4—0,6 *м* в сутки. С. Конобеев

**32960. Обзор важнейших методов очистки сточных вод молочных заводов. Том** (Przegląd ważniejszych metod unieszkodliwiania mleczarskich wód odpływowych. Thom Rudolf), Przegl. mleczarski, 1957, 5, № 8-9, 23—26 (польск.)

**32961. Исследования образования осадка и выделения газа в каналах Амстердама в 1929—31 гг. Мунс** (Untersuchungen über den Schlamm und die Gasbildung in den Amsterdamer Grachten in den Jahre 1929 bis 1931. Moens N. L. Wibaut-Isebree), Hydrobiologia, 1957, 9, № 1, 13—24 (нем.; рез. англ.)

В результате спуска СВ в каналах старого города образовались залежи осадка, ежегодный прирост которого составляет 1 *см*. Летом при повышении т-ры > 10° начиналось разложение осадка с выделением газа, состоящего преимущественно из $CH_4$. Зимой газ не выделялся. Описан аппарат для отбора и учета кол-в газа, устанавливаемый в чанале. Л. Гюнтер

**32962. Применение хлоргидрата алюминия для обезвоживания осадка бытовых сточных вод. Крандалл** (Aluminium chlorohydrate in sewage sludge dewatering. Crundall S. W. F.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 4, 397—399. Discuss., 399—403 (англ.)

Отмечаются преимущества применения хлоргидрата алюминия (I) для ускорения процесса дренирования и подсушивания на иловых площадках (сокращение времени до 50%). Процент сухого в-ва в кондиционированном осадке (после 39 суток) 22,7, в некондиционированном 15,0. Применение I позволило осуществить непрерывную работу вакуум-фильтров в течение 4 месяцев (длительность работы лимитируется сроком службы нейлоновой фильтрующей ткани). При дозе I 0,5% (в пересчете на $Al_2O_3$) с 1 *м*$^2$ фильтрата можно получить 3 *т* кека в неделю. С. Конобеев

**32963. Аэробное сбраживание и обработка осадков. Саймонс** (Anaerobic digestion and solids handling. Symons James M.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 7, 319—324 (англ.)

Краткое содержание докладов на конференции в Нью-Йорке, состоявшейся 24—26 апреля 1957 г. М. Л.

**32964. Опыт ускоренного сбраживания осадка сточных вод в Колумбусе (США Огайо). Блоджетт** (Accelerated sludge digestion experience at Columbus, Ohio. Blodgett James H.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **29**, № 7, 926—931 (англ.)

В течение 2 лет успешно проводились опыты по ускоренному сбраживанию осадка с перемешиванием его путем рециркуляции газа. Загрузка по сухому в-ву достигала 4,64 *кг/м*$^3$ объема метантенка в сутки (против 1,49 *кг/м*$^3$ при обычной практике); время пребывания осадка сократилось до 14—17 суток (вместо 30). Выход газа достигал 0,378 *м*$^3$/*кг* органич. в-в загрузки, распад органич. в-в 39,2%. Для отделения иловой жидкости и уплотнения осадка требуется добавочный резервуар на каждые 2—4 первичных метантенка. Осадок, сброженный ускоренным способом, легче коагулируется и обеспечивает большую производительность вакуум-фильтров. Л. Гюнтер

**32965. Изучение скоростного сбраживания осадка сточных вод. Заблацкий, Корниш, Адамс** (Increased — rate sludge digestion studies. Zablatzky H. R., Cornish M. S., Adams J. K.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **28**, № 10, 1299—1303 (англ.)

При расширении станций очистки СВ значительная экономия может быть получена в результате перевода метантенков (М) на высокие нагрузки при условии подачи в них густого осадка и интенсивного его перемешивания. 4 М емк. 4,5 тыс. *м*$^3$ каждый эксплуатировались по 3-ступенчатой схеме, с нагрузкой на 1-й ступени 1,7 *кг/м*$^3$ объема М при т-ре 33° и тщательном перемешивании, на 2 и 3 ступенях обогрев и перемешивание не производились. На 1-й ступени распад органич. в-в достигал 57,3%, выход газа 397 *мл/г*. Конц-ия взвешенных в-в (ВВ) в отстоенной иловой воде из 3-й ступени 850 *мг/л*. 3-я ступень необходима для лучшего отделения сухого в-ва от иловой воды, снижения ее БПК и конц-ии ВВ. Достигнутое сокращение рабочего объема М на 25% не является пределом. Л. Гюнтер

**32966. Теория и практика анаэробного щелочного брожения осадка сточных вод. Кифер** (Die anaerobe alkalische Schlammfaulung in Theorie und Praxis. Kiefer Wolfgang), Neue DELIWA-Z., 1957, № 1, 9—14 (нем.)

В процессах анаэробного брожения (АБ) участвуют 2 группы микроорганизмов: факультативные анаэробы (I) и облигатные анаэробы (II). I осуществляют кислую фазу АБ (распад углеводов, жиров, белков до органич. к-т, их солей и спиртов с одновременным образованием $H_2S$, $H_2$ и больших кол-в $CO_2$), II — щелочную (образование $CH_4$, $CO_2$ и др.). II более чув-

ствительны к внешним условиям: требуют строго анаэробных условий, темноты, pH 7,0—7,5, конц-ии органич. к-т < 2000 *мг/л* (по $CH_3COOH$), N 100 *мг/л*. Обычно АБ ограничивается достижением технич. предела сбраживания, составляющего 90% практич. границы брожения и зависящего от содержания органич. в-ва в свежем осадке. Рекомендуется рассчитывать рабочий объем I метантенка по ф-ле: I = 10. *S*, где *S* — суточная загрузка свежего осадка (1,33—4 *кг* органич. в-ва на 1 *м*³ объема метантенка). Предельный объем метантенков 8000—10000 *м*³. Л. Гюнтер

---

32967 П. **Способ и аппаратура для установления постоянного соотношения расходов двух жидкостей при изменении расхода одной из них** (Procédé pour asservir un débit de liquide à un autre débit, suivant une loi prédéterminée, et appareil utilisé) [C. Chabal et Cie (Soc. en commandite par actions)] Франц. пат. 1123338, 20.09.56

Для пропорционального дозирования р-ров реагентов в обрабатываемую воду, при изменяющемся расходе последней, предлагается следующее устройство. Обрабатываемая вода поступает в канал через перепускные отверстия, теряя часть напора, измеряемую разностью уровней *H* до и после перегородки. В канал помещен стакан, соединенный в нижней части с потоком воды вне канала. В стакан погружена подвижная трубка, нижнее отверстие которой, при помощи поплавка, поддерживается на уровне воды в канале. В трубку вдувается под небольшим давлением (20—30 *см* вод. ст.) газ, нерастворимый в воде и в дозируемом р-ре, который барботирует через слой воды *H* в стакане. Давление газа отвечает измеряемому напору *H*. Дозируемый р-р поступает через клапан поплавкового регулятора уровня в бак под находящийся в нем колокол. Вне колокола на уровне клапана в баке находится калиброванное дроссельное отверстие, через которое вытекает в обрабатываемую воду дозируемый р-р. Под колокол через трубку входит газ из описанного выше устройства под давлением *H* и вытесняет соответствующую часть р-ра из под колокола в пространство над дросселем. Скорость вытекания р-ра через дроссель точно соответствует давлению *H* и меняется вместе с ним. Постоянное соотношение объема дозируемого р-ра и объема обрабатываемой воды равно *s/S*, где *s* — сечение дроссельного отверстия, *S* — сумма сечений перепускных отверстий в перегородке канала. К. Ваксберг

32968 П. **Система обработки воды. Чоффи** (Water treating system. Cioffi Vincent R.) [Bogue Electric Manufacturing Co.]. Пат. США 2753302, 3.07.56

Предложена конструкция вертикального обессоливающего фильтра, загруженного смесью катионита и анионита с различной плотностью. Фильтр разделен горизонтальной перегородкой на верхнюю и нижнюю камеру, соединенные центральной трубой, концы которой расширяются близ верхнего и нижнего днищ фильтра. Каждая камера снабжена подводом воды, регенерационного р-ра и стоком, а верхняя камера — также подводом воздуха. В рабочем состоянии иониты находятся только в верхней камере; нижняя камера служит для регенерации анионита. При обратной промывке водой перед регенерацией анионит (имеющий меньшую плотность) уносится через соединительную трубу в нижнюю камеру, после чего катионит и анионит одновременно обрабатываются соответствующими регенерирующими р-рами (к-та, щелочь) и промываются водой, каждый в отдельности. Затем анионит передавливается водой по соединительной трубе из нижней камеры в верхнюю, где иониты перемешиваются с помощью сжатого воздуха. А. Мамет

32969 П. **Метод обработки катионита. Колман** (Method for treating cation exchange material and cation exchange material resulting therefrom. Coleman William B.) [Victor Chemical Works]. Пат США 2749306, 55.06.56

Для удаления из катионитов солей железа и применения их для обезжелезнения воды предложено обрабатывать катионит р-рами пиро-, поли- и метафосфатов, кислых фосфатов щел. металлов или смеси этих соединений. Р-р должен иметь pH 4,0—10,5 (предпочтительнее 8,2—9,5). Приведены примеры применения триполифосфата и кислого пирофосфата натрия. А. Мамет

32970 П. **Аппарат для обработки воды. Уитлок, Даймонд** (Water treatment apparatus. Whitlock Robert A., Jr. Dymond James E.) [Aquamatic Inc.]. Пат. США 2755246, 17.07.56

Предложена конструкция двух многоходовых кранов, позволяющая осуществить все операции по регенерации ионитов и обессоливанию воды в фильтре совместного Н-ОН-ионирования. А. Мамет

32971 П. **Подогрев морской воды. Акселрад** (Sea water heating. Axelrad Bernard A.) [Freeport Sulphur Co.]. Пат. США 2756207, 24.07.56

Рекомендуется вести подогрев соленой воды, включая морскую, в ступенчатых теплообменниках. Путем подбора т-ры подогрева и гидравлич. режима для каждой ступени в значительной мере исключается образование твердой накипи и достигается выделение солей жесткости преимущественно в форме легкоподвижного шлама. В зависимости от общей конц-ии солей определяется наивысшая допустимая т-ра подогрева. Скорость воды в теплообменниках 1,5—3,0 *м/сек*. Кол-во ступеней подогрева — до 5. О. Ленчевский

32972 П. **Уменьшение накипеобразования в паровых котлах. Юрсич** (Reduction of scale in steam boilers. Jursich Myron J.) [National Aluminate Corp.]. Пат. США 2749305, 5.06.56

Для уменьшения накипеобразования (на ~ 80—90%) предлагается обрабатывать котловую воду с pH 9—11 полимерами *о*-нитрофенола, в качестве которых рекомендуются 6,6′-дигидроокси-5,5′-динитро-3,3′-диметилдифенилметан; 2,6-ди-(2-гидроокси-3-нитро-5-метилбензил)-*п*-крезол; 4,4′-дигидроокси-3,3′-динитробифенил; смесь нитротетрагидрооксидифенилметанов (рецепты получения приводятся). Рекомендуемые дозы 8—35 *мг/л*. Наиболее эффективно предотвращается образование карбонатной накипи. Метод применим для котлов с давл. 7—105 *ата*. А. Мамет

32973 П. **Септиктенк с фильтром. Вернь** (Perfectionnements aux fosses septiques avec filtres. Vergnes Maurice-Antoine). Франц. пат. 1120747, 11.07.56

Предлагается в нижней части септиктенка располагать фильтрующий элемент, через который СВ из септической камеры поступают в канализационную сеть. Агрегат представляет собой единый блок, выполненный из железо-бетона. Н. Ваксберг

32974 П. **Способ очистки и одновременной нейтрализации промышленных кислых сточных вод. Кухарский** (Sposób oczyszczania i jednoczesnej neutralizacji kwaśnych ścieków przemysłowych. Kucharski Jósef) [Instytut Chemji Ogólnej]. Польск. пат. 39650, 20.02.57

Предложен способ очистки СВ с помощью шлака и известкового молока. Шлак задерживает грубодисперсные и сорбирует органич. примеси СВ, а содержащееся в нем железо нейтрализует к-ты. Скорость фильтрования СВ и степень измельчения шлака регулируют так, чтобы конц-ия $Fe^{3+}$ в СВ составляла 150—300 *мг/л*. При последующем прибавлении известкового молока

до pH 8,5 происходит выпадение хлопьевидного $Fe(OH)_3$. С. Яворовская

32975 П. **Метод обесфеноливания сточных вод. Гей, Гёрц** (Verfahren zur Entphenolung von Abwässern. Gey Werner, Goerz Rolf). Пат. ГДР 12726, 11.02.57

Для регенерации р-рителей, применяемых при обесфеноливании СВ (преимущественно кислородсодержащих органич. соединений с ограниченной растворимостью в воде, напр., бутилацетата), рекомендуется отгонять их в виде азеотропной смеси с водой. Остатки р-рителя отделяются от фенола обычным способом. Ц. Роговская

32976 П. **Устройство для удаления фенолсодержащих сточных вод путем впрыскивания их в газовую топку. Бёдер** (Einrichtung zur Beseitigung phenolhaltiger Abwässer durch Einspritzen in heiße Brenngase. Boeder Ludwig) [Klöckner-Humboldt-Deutz A.-G.]. Пат. ФРГ 945713, 12.07.56

Приведена схема устройства, нижняя часть которого представляет собой газогенератор, верхняя — камеру сгорания. Газогенератор окружен воздушной камерой, снабженной внизу патрубком для входа воздуха, а вверху — соплами для выпуска его в камеру сгорания. Крышка камеры сгорания имеет двойные стенки. От наружной стенки отходит патрубок для впуска фенольной воды, которая посредством сопла разбрызгивается внутри камеры сгорания. В середине крышки находится вентиляционное отверстие для вывода отходящего газа. Газогенератор может работать на горючем низкого качества, напр., на пыли каменного или бурого угля. Ц. Роговская

---

**См. также:** Анализ: $Mg^{2+}$ 32170, 32171; $Ca^{2+}$ 32172; Fe 32185; $CO_2$ 32189; $PO_4^{3-}$ 32190; $SO_4^{2-}$ 32192; фенол 32239. Св-ва примесей: гидраты $O_2$ 31417; гидролиз $Fe^{3+}$ 31845; константа гидролиза $Fe^{3+}$ 31419; гидролиз фосфатов Ca 32006; гидролиз алюмината Na 32004. Плотность воды 31614. Физ.-хим. основы технологии: коагуляция полиэлектролитами 31937; влияние OH на коагуляцию суспензий 31928; газоудаление 32770; предотвращение пенообразования 33944. Внутрикотловые процессы: капельная конденсация 32708. Иониты: методы получения 34409; селективные 31917, 34410; механизм ионного обмена 31915; прочность связи ионов 31916. Утилизация и удаление отходов: атомных установок 33041; сахарных з-дов 34093; сульфитных щелоков 34659. Реагенты: разложение гипохлоритов 31757, 31803. Подготовка воды: мукомольное произ-во 34126

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

32977. **Основы техники безопасности на химических заводах. Сакикава,** Сайкин-но кагаку когаку 1955. Токио, 1955, 105—119 (японск.)

32978. **Техника безопасности и меры по предотвращению аварий на заводах. Таканаси,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 10, 886—889 (японск.)

32979. **Основные вопросы профилактики промышленных дерматозов в химической промышленности. Долгов А. П.,** Сов. медицина, 1957, № 7, 9—14

Заболеваемость промышленными дерматозами (Д) составляет ~50% всех профессиональных заболеваний и отравлений. В целях профилактики Д, возникающих при применении новых в-в в текстильной пром-сти, произ-ве искусств. смол и лаков, синтетич. каучука и резины и др., необходимы: правильная ранняя диагностика экзем с учетом явлений сенсибилизации (капельные тесты), изучение отрицательного влияния факторов производственной среды на заболевание, разработка и внедрение моющих средств для устранения профессиональных загрязнений и производственного окрашивания кожи, не наносящих повреждения коже, продуманная разработка составов защитных мазей и паст и др. Т. Бржевская

32980. **Техника безопасности на пороховых заводах. Ямамото,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 10, 896—899 (японск.)

32981. **К вопросу о профессиональных заболеваниях в производстве взрывчатых веществ. Гросдорфер** (Zur Frage der Berufskrankheiten in der Sprengstoffindustrie. Großdorfer Karl), Explosivstoffe, 1957, **5**, № 9, 199—202 (нем.)

Приведены состав, свойства, получение и применение альпинита, донарита, пелонита, инициирующих взрывчатых в-в. Описана токсикология нитрогликоля, нитроглицерина, динитробензола, тринитротолуола, тетранитрометиланилина, триметилентринитроамина и др. Согласно законодательству, к работе с нитрогликолем не допускаются лица с органич. заболеваниями сосудов, гипотонией, функциональными нарушениями кровообращения (пульс $< 50$ или $> 100$, систолич. давл. $< 100$, диастолич. $> 90$ или $< 60$, пульсовое давл. $\leqslant 30$, поражения сердечной мышцы, выявляемые на электрокардиограмме). К. Никонова

32982. **Техника безопасности в резиновой промышленности. Паджет** (Safety in the rubber industry. Paget R. F.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind, 1957, **33**, № 4, P147—P156 (англ.)

Анализируются причины несчастных случаев, связанные преимущественно с недостаточным инструктажем работающих, использованием женского и детского труда. Рассмотрены несчастные случаи, происшедшие также от плохого общего и местного освещения, неудачной планировки предприятия и конструкции оборудования и недостаточно продуманной спецодежды. М. Монастырская

32983. **Заболевания в меховой промышленности. Нёймейстер** (Gesundheitsschäden im Rauchwarengewerbe. Neumeister Klaus), Pelzgewerbe, 1957, **8**, № 4, 141—143 (нем.)

В меховой пром-сти возможны отравления мышьяком, аллергич. заболевания (бронхиальная астма, вызванная урсолом; экземы, вызванные урсолом, бихроматом калия и др. в-вами), а также заражения сибирской язвой. Описана клиника этих поражений. Подчеркнута малая распространенность профессиональных заболеваний в меховой пром-сти. К. Никонова

32984. **Проблема индивидуальной защиты при работе с открытыми радиоактивными материалами.—** (Zagadnienie ochron osobistych przy pracy z nieosloniętymi materiałami promieniotwórczymi.—), Ochrona pracy, 1957, **12**, № 9, 31—34 (польск.; рез. русск.)

Описаны различные виды защитной одежды для работы с открытыми радиоактивными материалами (халаты и комбинезоны из хлопчатобумажной материи, комбинезоны, нарукавники, фартуки, шлемы из пластикатов, пневмокомбинезон ЛГ-1, разработанный в институте гигиены труда и профессиональных заболеваний АМН СССР и др.) и способы ее очистки (замачивание в 1—2%-ных р-рах азотной к-ты, 2—4-кратная стирка при т-ре 80—90° и кипячение в содово-мыльных р-рах, 5—6-кратное полоскание с постепенным понижением т-ры от 80° до 20—30° для хлопчатобумажной одежды и мытье в р-ре мыла или порошка «Новость» с последующей обработкой разбавленными к-тами для одежды из пластикатов). Т. Бржевская

32985. **Использование бетона для защиты от излучения стационарных ядерных реакторов. Экранирование реакторов. Егер** (Používání betonu k ochraně proti záření stabilních jádrových reaktorů. Stínění

reaktoru. Stíněni reaktoru. Jaeger Thomas), Inžen. stavby, 1957, 5, № 9, 463—469 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Для экранирования ядерных реакторов наиболее эффективным является бетон, в состав которого входят вместо песка и гравия $BaSO_4$, $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, $Fe_3O_4$, обладающие высокой способностью связывать воду, с добавлением $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ для поглощения нейтронов без эмиссии жесткого γ-излучения. Приводятся ф-лы и расчеты экранирования ядерных реакторов. Т. Бржевская

32986. **Манипулятор (устройство для работы с радиоактивными веществами на расстоянии). Сибата,** Кикай гидзюцу, Mech. Engng, 1957, 5, № 1, 124—127 (японск.)

32987. **О перископах (для работы в зоне радиоактивности). Кодзава,** Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 2, 138—145 (японск.)

32988. **Применение цветомера для определения содержания йода в воздухе. Березина Т. А.,** Гигиена и санитария, 1957, № 11, 88—90

Методика колориметрич. определения йода в воздухе при помощи цветомера ЦЗ-А имеет следующие положительные стороны: а) возможность определения сравнительно малых кол-в — до 0,001 *мг* йода на 1 *мл* р-ра; б) отсутствие субъективного влияния исследователя, чем повышается точность и надежность определения; в) сокращение времени при большом кол-ве анализов и упрощение перечислений из относительных величин в абсолютные. Резюме автора

32989. **Вопросы техники безопасности при гипохлоритной и хлорной отбелке. Янг** (The hazards of chlorination and hypochlorite bleaching Young Homer G.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 9, 196, 201—202, 204—205 (англ.)

Обсуждаются меры защиты персонала от вредного действия жидкого хлора, NaOH и NaOCl в процессе отбелки целлюлозы. Л. Михеева

32990. **Вопросы техники безопасности при отбелке перекисями. Янковский** (Safety and peroxide bleaching. Jankowski Anthony), Canad. Pulp and Paper Ind., 1956, 9, № 4, 148, 150—152 (англ.)

Сведения о физиологич. действии основных реагентов, применяемых при перекисной отбелке ($Na_2O_2$, $H_2O_2$, $SO_2$), и по технике безопасности при обращении с ними. А. Яшунская

32991. **Фильтр для предотвращения отравления парами ртути. У Юань-яо,** Чжунхуа вэйшэн цзачжи, 1955, 3, № 4, 274—275 (кит.)

32992. **Ускоренный метод определения анилина в воздухе. Чэнь Чу-лян,** Чжунхуа вэйшэн цзачжи, 1957, 5, № 6, 375—376 (кит.)

32993. **Оценка опасности воздействия озона и окислов азота. Стокингер** (Evaluation of the hazards of oxides of nitrogen. Stokinger Herbert E.), Arch. Industr. Health, 1957, 15, № 3, 181—190 (англ.)

Экспериментально установлено, что смертельными конц-иями $O_3$ при однократном 4-часовом воздействии для мышей является 3,8 *мл/м³*, для крыс — 4,8 *мл/м³*, хомяков — 10,5 *мл/м³*. Не подтверждено существующее представление о том, что токсичность $O_3$ в значительной степени обусловливается окислами азота, которые могут сопровождать $O_3$. Физ. нагрузка, алкоголь, молодой возраст и дыхательные инфекции увеличивают вредное действие $O_3$. Введение витамина С и некоторых в-в, снижающих окислительную способность $O_3$, уменьшают или устраняют токсич. эффект $O_3$. Приводится обсуждение указанных факторов с точки зрения оценки возможной опасности $O_3$-содержащих аэрозолей для городского населения и промышленных рабочих. Библ. 18 назв. Л. Еловская

32994. **Сообщение о случае двухчасового воздействия высоких концентраций озона. Гризуолд, Чеймберс, Мотли** (Report of a case of exposure to high ozone concentrations for two hours. Griswold S. Smith, Chambers Leslie A., Motley Hurley L.), Arch. Industr. Health., 1957, 15, № 2, 108—110 (англ.)

Один из авторов подвергался воздействию озона в конц-ции 1,5—2 *мг/м³* в течение 2 час. Исследуемый жаловался на сухость во рту, боли сжимающего характера за грудиной, одышку, тошноту, заметное нарушение речи. После опыта отмечалось состояние крайней усталости. Спустя 2—3 дня появился кашель с прозрачной мокротой. Усталость и кашель длились ∼ 2 недель. В результате воздействия озона на 13% снизилась жизненная ёмкость легких, удлинилось время выдоха, уменьшилась максим. ёмкость вдоха. Подчеркнута необходимость изучения влияния на человека городских аэрозолей и их отдельных составных частей с целью разработки предельно допустимых конц-ий. Л. Еловская

32995. **Отравление окисью углерода. Гюльцов** (Die Kohlenoxydgasvergiftung. Gülzow M.), Z. ärztl. Fortbild., 1957, 51, № 20, 838—841 (нем.)

Описана патофизиология, 3 клинич. фирмы и терапия интоксикаций CO. Подчеркнута необходимость гигиенич. оценки условий труда в каждом случае отравления, а также определения CO в крови пострадавшего. Профилактика CO-интоксикаций в основном должна идти по технич. линии: снижение содержания CO в выхлопных газах путем реконструкции карбюраторов, уменьшение выброса CO от дизельмоторов, технич. улучшения условий труда на отдельных предприятиях и др. К. Никонова

32996. **Индикатор окиси углерода. Фукс** (CO-Anzeiger. Fuchs H.), Nachrichtentechnik, 1957, 7, № 6, 273 (нем.)

Прибор состоит из стеклянной трубки диам. 6 *мм*, на концах которой имеются распределители, предназначенные для равномерного распределения газа по слою насадки. Насадка представляет собой гранулированный желтый силикагель, пропитанный кремнекислым Mo, к которому в качестве катализатора добавлен сульфат Pd. При наличии в продуваемом воздухе CO желтый силикагель окрашивается в зеленый цвет определенного оттенка, причем интенсивность и тон окраски пропорциональны конц-ии CO. С помощью контрольных таблиц эталонной окраски можно определять CO от 0,005 до 0,1 об.%. М. Людмирский

32997. **Исследование содержания свинца в воздухе, вызываемое применением этилированного бензина. Прейс** (Untersuchungen über die Bleigehalte der Luft, verursacht durch bleihaltiges Autobenzin. Preis H.), Z. Präventivmed., 1957, 2, № 11, 397—408 (нем.; рез. англ.)

В Цюрихе в течение 1948—1955 гг. проводились исследования загрязнения воздуха Pb в результате применения для автотранспорта бензина, содержащего соединения Pb. Найдено, что размеры частиц Pb составляют от 100 *мμ* до 2 *мμ*. Частицы размером 100 *мμ* оседают в течение 80 мин., а размером $< 5$ *мμ* в течение 10 дней. Показано, что степень загрязнения воздуха Pb пропорциональна интенсивности автомобильного движения. Я. Дозорец

32998. **Отравление свинцом. Белл** (Lead poisoning. Bell Alan), Safety (Austral.), 1957, 1, № 5, 6—8 (англ.)

Считают, что безвредной конц-ией Pb в воздухе рабочих помещений при 8-часовом рабочем дне является конц-ия 0,15 *мг/м³*. Рекомендуются следующие мероприятия профилактики отравлений Pb: периодич. медицинские осмотры (с анализами крови и мочи), за-

мена Pb менее токсичным материалом, полная герметизация производственного процесса, устройство эффективной местной и общеобменной вентиляции, анализы воздушной среды, применение респираторов и соблюдение правил личной гигиены. Г. Заева

32999. **Распространение хронической свинцовой интоксикации на аккумуляторных фабриках и фабриках свинцовых красок. Эгли, Гранжан, Марме, Капп** (Die Verbreitung der chronischen Bleivergiftung in Akkumulatorenund Bleifarbenfabriken. Egli R., Grandjean E., Marmet J., Kapp H.), Schweiz., med. Wochenschr., 1957, 87, № 37, 1171—1174 (нем.; рез. англ.)

При обследовании состояния здоровья 94 рабочих примерно у половины из них была обнаружена хронич. Pb-интоксикация (у 46 человек выявлены объективные симптомы отравления: тремор, свинцовая кайма, мышечная слабость; у $^1/_3$ обследованных — анемия, у $^2/_3$ — повышенное содержание Pb в крови, Pb и порфирина — в моче; в 15% случаев содержание базофильнозернистых эритроцитов превышало 1%). Предлагают предельно допустимой конц-ей порфирина в моче считать 0,6—0,8 *мг/л*, превышение ее свидетельствует о наличии Pb-интоксикации. Рекомендуется: проводить периодич. медицинские осмотры работающих в Pb не реже 1 раза в 6 месяцев с определением содержания Pb в крови и моче; рабочих с анемией или симптомами хронич. Pb-интоксикации, а также имеющих стойкое повышение содержания Pb в моче или крови переводить на другую работу, систематически осуществлять контроль за конц-ией Pb в воздухе рабочих помещений. К. Никонова

33000. **Определение соединений свинца в воздухе методом амперометрического титрования. Григорова Л. П.**, Гигиена и санитария, 1957, № 11, 94—95

Установлена пригодность метода и разработана схема обработки проб для анализа на Pb растворимый, нерастворимый и общий. Резюме автора

33001. **Аллергические контактные экземы, вызванные средствами для защиты дерева, содержащими хроматы. Бербом** (Allergisches Kontakt-Ekzem durch chromathaltige Holzschutzmittel. Behrbohm Peter), Berufsdermatosen, 1957, 5, № 6, 271—283 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведен хим. состав содержащих хроматы (X) смесей (C) для пропитывания древесины в целях защиты ее от древесного гриба и животных паразитов; технология пропитывания. Сообщается о 15 случаях экзем, возникших при контакте со C у плотников, штукатуров, работающих на транспортировке лесоматериалов и др. Содержание X в р-рах C составляло 1,4—4,5%. Аллергич. проба с X калия и аммония у всех заболевших была положительной. Полагают, что повышенная чувствительность к X может возникнуть также при работе с содержащим X цементом. Контакт со C способствует возникновению «цементных» экзем. Рекомендуют при работе со C пользоваться перчатками, а при разбрызгивании C в закрытых помещениях — средствами защиты органов дыхания. Библ. 47 назв. К. Никонова

33002. **Образование ароматических углеводородов при неполном сгорании. Теббенс, Томас, Мукаи** (Aromatic hydrocarbon production related to incomplete combustion. Tebbens Bernard D., Thomas Jerome F., Mukai Mitsugi), Arch. Industr. Health, 1956, 14, № 5, 413—425 (англ.)

Установлено, что жидкие топлива при неполном сгорании способны образовывать ароматич. многоядерные углеводороды, продемонстрированы условия их образования. Приведен сравнительный хроматографич. анализ продуктов, образующихся при сгорании натурального газа, бутана, бутена-1, ацетилена и бутадиена. Выделено ≥16 различных ароматич. углеводородов, 8 из которых обладают карциногенной активностью. Полное сгорание газообразного топлива не сопровождается образованием указанных продуктов. Н. Кулагина

33003. **Условия работы в цехе очистки коксового газа от сероводорода Макеевского коксохимического завода. Лев Ц. Д.**, Сообщ. Гос. союз. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1956, вып. 17, 52—57

Приведены обязательные мероприятия по технике безопасности. См. также РЖХим, 1957, 61033. Г. Рабинович

33004. **Рак у работников коксовых заводов. Рид, Бак** (Cancer in coking plant workers. Reid D. D., Buck Carol), Brit. J. Industr. Med., 1956, 13, № 4, 265—269 (англ.)

Сравнение смертности от рака и других причин среди рабочих коксовых з-дов Национальной угольной пром-сти в 1949—1955 гг. со смертностью рабочих других промышленных объединений показало, что смертность от рака работников коксовых з-дов в целом не повышена за исключением небольшого повышения смертности от рака легких среди мужчин, работающих у печей. Обсуждаются причины несоответствия указанных фактов и результатов предшествовавших обследований состояния здоровья той же отрасли пром-сти. И. Романова

33005. **Количественные колебания пировиноградной кислоты в моче шахтеров. Идзути** (Izuchi Tadashi), Фукуока игаку дзасси, Fukuoka acta med., 1957, 48, № 5, 547—593 (японск., рез. англ.)

Для определения состояния здоровья шахтеров у них производился анализ мочи на содержание пировиноградной к-ты (I), а также р-ция Савада (PC). Моча собиралась дважды с интервалами в 1 час после введения рабочим 5 *мл* 20%-ного р-ра фруктозы. Установлено, что содержание I в первой порции мочи и кол-во положительных PC (минимум положительной р-ции 0,060 *мл* I) увеличилось в 20% случаев у практически здоровых подземных (ПР) и наземных рабочих, употреблявших накануне спирт. напитки; в 30% случаев у ПР — при работе в глубоких шахтах при высоких т-рах; в 18% — ПР после ночной смены. Исследования показали, что уровень I в первой порции мочи и число положительных PC значительно снижались в летнее время у ПР, предъявлявших жалобы, которым за 30 мин. до вливания фруктозы вводили внутривенно алинамин (по сравнению со здоровыми ПР, не получавших этого в-ва). Рекомендовано регулярное (1 раз в неделю) колич. определение содержания I в моче шахтеров в качестве надежного метода ранней диагностики профессиональных заболеваний. Н. Шумская

3006. **Заболевания, обусловленные динитрилом тетраметилянтарной кислоты, в производстве пенопласта. Рейнль** (Erkrankungen durch Tetramethylbernsteinsäuredinitril bei der Schaumstoffherstellung. Reinl Walter), Arch. Toxikol., 1957, 16, № 6, 367—380 (нем.)

Описаны результаты определения на животных токсичности азоизобутиронитрила (I), применяемого в качестве порообразующего средства в произ-ве пенопласта, и продукта его распада-динитрила тетраметилянтарной к-ты (II). Приведены: описание технологич. процесса, гигиенич. характеристика условий труда; результаты обследования состояния здоровья 16 работающих, клинич. картина поражений II (судорожные припадки, слабость, головная боль, рвота, усиленное слюнообразование и др.), 4 истории болезни. После улучшения условий труда число жалоб уменьшилось. Рекомендовано: замена I нетоксичным

в-вами, оборудование эффективной приточно-вытяжной вентиляции, проведение регулярных медицинских осмотров работающих. Считают, что существует опасность отравлений для лиц, занятых последующей обработкой и хранением пенопласта. Изготовление цыновок и детских игрушек из этих материалов недопустимо. К. Никонова

33007. **О вредности [производства] пластмасс и профилактике. Покобори, Курасима,** Пурасутиккусу, Japan Plast., 1957, 8, № 8, 29—38 (японск.)

33008. **Статистический обзор силикоза в керамической промышленности. Опельт** (Statistische Übersicht über die Silikose in der keramischen Industrie. Opelt F.), Staub, 1957, № 51, 569—585 (нем.; рез. англ., франц.)

Краткий обзор за 1953 г. Наибольшую заболеваемость в фарфоровой пром-сти объясняют малой текучестью рабочих. Приведен статистич. материал по силикозу в различных отраслях керамич. пром-сти с учетом возраста заболевших, возраста их при вступлении на первую пылевую работу и времени развития заболевания (разность первых 2 показателей). Время развития заболевания дает представление о степени опасности работы. Керамич. пром-сть характеризуется длительным временем развития заболевания (31—43 лет), оно короче в профессиональных группах, работающих в условиях более интенсивного воздействия пыли, а также у лиц, вступивших на пылевую работу в более позднем возрасте, при этом имеет значение предшествовавшая работа в условиях воздействия пыли, не содержащей Si. К. Никонова

33009. **Как следует оценивать опасность силикоза: по времени контакта или по времени развития? Опельт** (Beurteilung der Silikosegefahr nach der Expositionszeit oder Entwicklungszeit? Opelt F.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1957, 7, № 6, 145—150 (нем.)

Считают, что степень опасности работ, связанных с воздействием Si-пыли, следует оценивать по времени развития заболевания (ВРЗ), т. е. по числу лет от вступления на первую пылевую работу до установления заболевания силикозом. Оценка во времени контакта с Si легко приводит к неправильным выводам. Приведены средние значения ВРЗ силикозом для различных отраслей керамич. пром-сти. Показано, что ВРЗ короче у рабочих, подвергающихся наиболее интенсивному воздействию пыли (заготовщики, работающие на размоле и др.), а также у лиц, вступающих на пылевую работу в более позднем возрасте. Приведены таблицы. К. Никонова

33010. **Острый силикоз у формовщиков (клинико-анатомическое наблюдение). Гали, Минетт, Перрен, Рош, Треппо** (La silicose aiguë des sableurs. A propos d'une observation anatomo-clinique. Galy P., Minette A., Perrin L. F., Roche L., Treppoz M.), Semaine hôpitaux Paris, 1956, 32, № 15, 828—836 (франц.; рез. англ., исп.)

Описан редкий случай острого силикоза у формовщика в возрасте 29 лет, работавшего с песком до болезни в течение 18 месяцев. Смерть последовала через 19 месяцев. Клинич. диагноз туберкулеза оказался ошибочным, так как лечение стрептомицином и кортизоном не дало положительных результатов. При анатомич. исследовании определен диффузный альвеолярный фиброз; эмфизема легких отсутствовала. Библ. 54 назв. С. Яворовская

33011. **Проблемы борьбы с промышленными запахами. Кистлер** (Probleme der Bekämpfung industrieller Gerüche. Kistler Jules), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 22, 513—516 (нем.)

Установлено, что распространение запахов аналогично распространению потока газа в атмосфере и зависит от скорости диффузии, направления и скорости ветра и др. атмосферных условий. Ощущение запахов у животных и людей индивидуально и пока не поддается объективному контролю приборами. Изучение свойств запахов показало, что: 1) слабые запахи могут подавляться сильными; 2) смесь двух и более запахов может иногда взаимно нейтрализовать восприятие каждого в отдельности; 3) некоторые запахи, приятные в малых дозах, неприятны в больших; 4) ощущение постоянных запахов со временем притупляется и т. д. Описана установка по борьбе с трупным запахом, состоящая из газохода, электрофильтра «Трион», осевого вентилятора и трубы, в которую подается форсункой жидкость с приятным или нейтрализующим запахом. Максим. удаление пыли из газа способствует уменьшению запаха, поэтому газ очищается в электрофильтре, улавливающем частицы размером до 0,2 μ. Я. Дозорец

33012. **Проблемы борьбы с загрязнениями воздуха и их решение. Мейсон** (Air pollution problems and their cure. Mason J. B. M.), Heat. and Air Treatm. Engr, 1957, 20, № 7, 172—175 (англ.)

Указаны основные источники загрязнения воздуха (промышленные и бытовые топки, транспорт и др.) и меры борьбы с ними (улучшение топлива, модернизация топок, оборудование по обеспыливанию выбросов, удалению из них вредных в-в и др.). Отмечена важность опубликования закона об охране атмосферного воздуха. Т. Соловьева

33013. **Проблема отбора проб при изучении загрязнения атмосферы. Ави** (Le problème des prélèvements représentatifs dans le cadre de la pollution atmosphérique. Avy A.-P.), Rev. pathol. gén. physiol. clin., 1956, 56, № 681, 1409—1434 (франц.; рез. англ., исп.)

Обсуждаются методы оценки степени загрязнения атмосферы, происхождение и хим. природа загрязнений, их возможная вредность и меры борьбы с ними. Д. Подгаецкая

33014. **Некоторые аналитические и клинические методы, применяемые при изучении атмосферных загрязнений. Лотер** (Some analytic and clinical methods in the study of atmospheric pollution. Lawther P. J.), Instrum. Practice, 1957, 11, № 6, 611—615. Discuss. 615 (англ.)

Рассмотрены пути изучения вредных последствий воздействия загрязненного воздуха на человеческий организм. Указано, что степень загрязненности воздуха города приблизительно может определяться по кол-ву дыма и $SO_2$. Описаны хим. методы определения $SO_2$ (с перекисью Pb, титрометрические). Приведена кривая колебаний кол-ва $SO_2$ и дыма в воздухе в течение дня. Рекомендуется использование биологич. объектов (растений, животных, человека) для оценки загрязненности окружающей среды. Указано, что в клиниках Лондона больные хронич. бронхитами в спец. дневниках отмечали свое самочувствие в зависимости от различной погоды и вида тумана. Отмечена попытка найти связь между ухудшением состояния этих больных, метеорологич. факторами и загрязненностью воздуха. Библ. 11 назв. Т. Соловьева

33015. **Некоторые свойства однополярно заряженных аэрозолей. Гордиев** (Some properties of unipolarly charged aerosols. A review. Gordieyeff V. Alexander), Arch. Industr. Health, 1956, 14, № 5, 471—481 (англ.)

Описаны устройства для получения заряженных частиц аэрозолей (ЧА). При вдыхании отрицательно заряженных ЧА отмечено падение кровяного давления, уменьшение частоты пульса и дыхания, увеличение реабазы и хроноксии. Положительно заряженные частицы вызывают противоположный эффект. Приве-

дено описание и планировка комнаты для лечения электрозаряженными ЧА заболеваний легких и дыхательных путей. Считают, что отрицательно заряженные электроаэрозоли биологически полезны, положительные нейтральны или даже вредны. Г. Заева

33016. **Кинетика перехода двуокиси кремния в раствор из различных пылей, встречающихся в шахтах Донбасса. Лоевский М. Л., Ярым-Агаева Н. Т.**, Тр. и материалы. Донец. н.-и. ин-т физиол. труда, 1957, 5, 74—80

Наибольшая скорость перехода двуокиси кремния из исследованных пылей в р-р наблюдалась в 1-й период растворения. В этот же период наблюдались и наибольшие различия в скоростях растворения исследованных пылей. Скорость растворения «инертной» пыли в дистил. воде и в р-ре Рингер-Локка больше, чем скорости растворения кварца. Резюме авторов

33017. **Определение свободной двуокиси кремния в присутствии силикатов в промышленных выбросах и атмосферной пыли. Полежаев Н. Г.**, Гигиена и санитария, 1957, № 11, 91—94

Ускоренный метод основан на разрушении свободной $SiO_2$ специально разработанным составным плавнем и извлечении ее из пробы щел. р-рителем при сохранении в пробе силиката. Резюме автора

33018. **Эффективность мер по снижению концентрации пыли на предприятиях производства огнеупоров. Габор, Надудвари, Бэйцан** (Eficienţa măsurilor de reducere a gradului de prăfuire într-o întreprindere de cărămizi refractare. Gabor S., Nadudvary Gh., Băiţan S.), Igiena, 1957, 6, № 3, 259—265 (рум.)

Описан старый технологич. процесс произ-ва огнеупоров с обработкой материалов в сухом виде, при котором конц-ия пыли в рабочих помещениях превышала в 10 и более раз допустимую. При введении процесса с мокрой обработкой материалов (помол, транспортировка, прессование и т. д.), конц-ия пыли снижается до допустимой. З. Хаимский

33019. **Об улавливании пыли из газа обжигательной печи. Яги, Усуи** Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 4, 210—214 (японск.)

33020. **Развитие автоматизации как фактор безопасности. Леви** (Le développement des dispositifs automatiques, facteur de sécurité. Levy J. P.), Silicates industr., 1957, 22, № 4, 219—227 (франц.)

На основании статистики несчастных случаев в произ-ве строительной и тонкой керамики по отдельным стадиям технологич. процессов делаются заключения о целесообразности автоматизации этих стадий в определенной очередности. В. Полляк

33021. **Основные проблемы, связанные с пожарами и взрывами на заводах. Китагава**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 10, 890—895 (японск.)

33022. **Противопожарное оборудование химических заводов. Асиура**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 10, 912—916 (японск.)

33023. **Приспособления для спасения людей при пожаре. Шульце** (Geräte zur Rettung brennender oder verätzter Personen. Schulze J.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1957, 7, № 5, 109—112 (нем.)

Описаны средства для спасения пострадавших при пожарах (покрывала, душевые установки, ванны) и требования, предъявляемые к ним. При ожогах к-тами и щелочами рекомендуют: при загрязнении больших поверхностей пользоваться душевыми установками и ваннами, для нейтр-ции небольших кол-в этих в-в иметь у опасных рабочих мест сосуды с нейтрализующими р-рами (0,5% р-р $NaHCO_3$, 0,5—1% р-р борной или уксусной к-т), при поражении глаз пользоваться глазными душами или фонтанчиками (описано устройство). Все средства должны располагаться в легко доступных местах и снабжаться соответствующими указателями (цветная окраска, надписи). К. Никонова

33024. **Тушение горящей нефти. Суга**, Кагаку асахи, ВОКС, 1955, 15, № 5, 66—67 (японск.)

33025. **Канифоль. Фаркаш** (Colofoniul. Farcaş Ioan), Paza contra incendiilor, 1957, № 6, 14—15 (рум.)

Описание технологич. процесса произ-ва канифоли; перечень противопожарных мероприятий и средств пожаротушения. З. Хаимский

33026. **Взрыв в сушильной печи лакокрасочного цеха. Вилькен** (Trockenofenexplosion on einer Lackiererei. Wilken Diedr.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, 25, № 3, 76—77 (нем.)

Описан взрыв в сушильной печи, происшедший при сушке в ней покрытий, в состав которых входила синтетич. смола с т. воспл. > 21°. Б. Шемякин

33027. **Вопросы техники безопасности при работе с жидким кислородом. Огава**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 12, 1110—1114 (японск.)

33028. **Кондиционирование воздуха на фармацевтических заводах. Три системы, соответствующие особенностям производства. Накамура**, Кодзе канри, Factory Manag., 1957, 3, № 4, 29—31, 32 (японск.)

33029. **К вопросу аэрации горячих насосных нефтеперерабатывающих заводов. Кузьмина Д. В.**, Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 6—7, 84—88

На нефтеперерабатывающих з-дах вследствие летучести нефтепродуктов в рабочие помещения поступают пары токсичных углеводородов. Кол-во паров достигает 1000—2000 *г / час* на единицу оборудования. Одновременно выделяется значительное кол-во тепла от неизолированных поверхностей аппаратуры и трубопроводов, что создает комбинированное воздействие на обслуживающий персонал газо- и тепловыделений. Основным способом проветривания помещений горячих насосных является их аэрация. Необходимый воздухообмен помещения определяется по ф-ле: $L = Q_W / c\,(t_{ух} - t_н)$ *кг/час*, где $L$ — величина воздухообмена, *кг / час*; $Q_W$ — кол-во тепловыделений, *ккал / час*; $c$ — уд. теплоемкость воздуха *ккал/кград*; $t_{ух}$ — т-ра уходящего воздуха; $t_н$ — т-ра наружного воздуха. Для определения $t_{ух}$ пользуются отношением $A = t_{рз} - t_н / t_{ух} - t_н$, где $t_{рз}$ т-ра рабочей зоны. Величина A определяется опытным путем и составляет 0,4=0,6. И. Лекае

33030. **Международная конференция по отоплению, вентиляции и кондиционированию воздуха, состоявшаяся 27, 28 и 29 мая 1957 г. Техническое сообщение, касающееся проблем отопления и кондиционирования. (II).**— (Journées internationales de chauffage, ventil ation et conditionnement de l'air 27, 28 et 29 mai 1957. Communications techniques relatives aux problèmes du chauffage et du conditionnement (II).— ), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1957, 10, № 119, 1123—1245 (франц.)

33031. **О различительной окраске оборудования в химической промышленности [Японии]. Инамура**, Кагаку когё, Chem. Ind (Tokyo), 1955, 6, № 10, 917—919 (японск.)

---

33032 К. **Защита от излучений. Прайс, Хортон, Спинни** (Radiation shielding. Price B. T. Horton C. C., Spinney K. T. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 350 pp., ill.) (англ.)

---

33033 С. **Холодильные установки. Основные положения техники безопасности при строительстве и монтаже оборудования** (Kälteanlagen. Sicherheitstech-

nische Grundsätze für Bau, Ausrüstung und Aufstellung). Стандарт ФРГ, DIN 8975; 1957

Нормы на холодильные агенты, их свойства и распределение по степени опасности. Строительные конструкции, аппаратура, трубопроводы и арматура. Рабочее и пробное давление для испытаний коммуникаций и оборудования. Рабочие инструкции.

Я. Дозорец

---

33034 П. **Пульверизатор для распыления химикалий. Фишер** (Chemical spray gun. Fisher Emery J.). Пат. США 2747934, 29.05.56

Пульверизатор (П) предназначен для распыления на потолки и стены измельченного порошкообразного или волокнистого звукоизоляционного материала с одновременной подачей в поток клеящего состава. В пульверизатор подается под давлением пар, который увлажняет в потоке сухой изоляционный материал, предотвращая пыление и облегчая обволакивание частиц клеящим составом.

Ю. Скорецкий

33035 П. **Порошкообразные вещества для борьбы с пожарами. Швальб** (Trockenlöschpulver zur Bekämpfung von Flamm- und Glutbränden. Schwalb Karl) [Total Kommanditgesellschaft Foerstner & Co.]. Пат. ФРГ 1000693, 19.06.57

Для тушения пожаров предлагаются составы, содержащие 40—60% $NaHCO_3$, 20—30% продуктов конденсации органич. азотсодержащих в-в (цианамида, гуанидина, триизоцианата) с формальдегидом, 12—23% $NH_4$- или Na-солей фосфорных к-т и 2% стеариновой к-ты или ее алюминиевой соли.

М. Фишбейн

33036 П. **Приспособление для перекачки жидких веществ. Лишани** (Transfer system. Lisciani Constantine) [The Protectoseal Co.]. Пат. США 2764317, 25.09.56

Предлагается переносное устройство для безопасной перекачки из резервуаров жидких легко воспламеняющихся или взрывоопасных в-в. Устройство состоит из насоса, снабженного телескопич. всасывающим патрубком, пламягасителем, редуктора для регулирования давления внутри резервуара и держателя, с помощью которого устройство прикрепляется к резервуару.

М. Фишбейн

---

**См. также:** Бетоны для защиты от радиоактивных излучений 33350. Токсичность паратиона 33626. Гигиенич. оценка с.-х. продуктов, обработанных ДДТ и гексахлораном 33634. Гигиенич. оценка с.-х. продуктов, обработанных метафосом 33637. Новые пути улучшения работы механич. пылеуловителей 32673. Вентиляторы и их применение 32764. Придание невоспламеняемости текстильным материалам и целлюлозной массе 34775. Обработка изделий из волокон с целью придания им огнестойкости 34803. Гашение пламен пылеобразными в-вами 31779. Предупреждение самовозгорания торфа 33770

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

## ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

33037. **Радиохимия в Нидерландах. Кой** (Radiochemistry in the Netherlands. Kooi J.), Atomics, 1957, 8, № 8, 309—311 (англ.)

Обзор. Рассмотрены состояние и перспективы развития радиохимии в Голландии. Указаны исследования, связанные с проектированием ядерных реакторов, с эксплуатацией циклотрона для получения радиоизотопов. Изучались эффект Зиларда — Чалмерса, химия At, изотопный обмен между соединениями S, радиационно-хим. явления. При помощи циклотрона в Голландии получают ~ 20 изотопов и значительно большее число изотопов получают из мишеней, облучаемых в Норвегии (до пуска мощного голландского реактора).

В. Левин

33038. **Применение ионного обмена в ядерной технике. Роленд** (Contributions of ion exchange to nuclear technology. Roland L. D.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 9, 367—371 (англ.)

Обзор. Применение ионного обмена в ядерной технике для: очистки U при его извлечении из руд в виде анионного комплекса; деминерализации воды, используемой для охлаждения ядерного реактора, регенерации облученного U, очистки воды от радиоактивных загрязнений и разделения Zr и Hf.

В. Левин

33039. **Ядерное горючее. Мелия-Тена** (Combustibles nucleares. Meliá Tena C.), Acero y energía, 1956, 13, № 76, 44—47 (исп.)

Обзор. Рассмотрены различные виды ядерных топлив, их свойства, получение и возможности использования в реакторах. Библ. 6 назв.

В. Щекин

33040. **Химическая переработка ядерного горючего. Николс, Спенс** (Chemical processing of nuclear fuels. Nicholls C. M., Spence R.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 6, 380—393 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 77538; 1958, 21963.

33041. **Извлечение урана из отбросных водных растворов. Клаус, Дайкстра, Томпсон** (Uranium recovery from aqueous wastes. Clouse R. J., Dykstra J., Thompson B. H.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 2, F65—F69 (англ.)

Описана установка для извлечения U, обогащенного $U^{235}$, из рециркулирующих промывных и отбросных р-ров з-да газо-диффузионного обогащения. В системе, служащей для обработки рециркулирующих потоков, азотнокислый р-р (pH 0,1—0,4), содержащий 0,3—2,0 *г/л* U и различные (Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Sn и Ti) примеси, поступает (после доведения его уд. в. до 1,3—1,4, добавлением $Al(NO_3)_3$) со скоростью ~380 *л/час* в вертикальные пирексовые смесители-экстракторы высотой 8200 и диам. 75 *мм*. В экстракторах происходит смешение с органич. р-рителем (20% трибутилфосфата и 80% варзола), вводимым противотоком со скоростью ~ 100 *л/час*. После разделения смеси в горизонтальных отстойниках, расположенных под экстракторами, водн. фазу, содержащую 0,002% U, возвращают в произ-во, а из органич. фазы $UO_2(NO_3)_2$ реэкстрагируют в таких же пирексовых смесителях водой. Водн. р-р $UO_2(NO_3)_2$ концентрируют до уд. в. 1,35—1,45, обезвоживают и обезвоженный продукт прокаливают до $UO_3$ и $U_3O_8$. В главной системе, предназначенной для полного выделения U и рассчитанной на производительность ~ 4,5 *кг* U в час, процесс выделения осуществляется аналогичным образом. Отбросный р-р предварительно концентрируют. Экстракцию и реэкстракцию осуществляют

при соотношении фаз 1 : 1. После реэкстракции р-р упаривают до содержания U 300 *г/л* и подают в барабанную сушилку. Высушенный продукт прокаливают во вращающейся печи при ~ 700—1100°. Прокаленные окислы передаются в систему фторирования, производительностью ~ 1,8 *кг/час* по $UF_6$. В этой системе после предварительной просушки при ~480° $U_2O_3$ и $UO_3$ фторируют при ~570° 98%-ным $F_2$. Из газообразных продуктов р-ции $UF_6$ выделяют в серии цилиндрич. конденсаторов, охлаждаемых до низкой т-ры. Выбрасываемые в атмосферу газы содержат < 10—4% U. Основное оборудование установки выполнено из нержавеющей стали; конструкция элементов установки исключает возможность накопления крит. массы $U^{235}$. Л. Херсонская

**33042. Плутоний и его сплавы. Багли** (Plutonium — and its alloys. Bagley K. Q.), Nuclear Engng, 1957, **2**, № 20, 461—468 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

Обзор. Области применения и способы получения Pu. Физ. свойства металла, особенности его переработки, взаимодействие с другими материалами, опасность работы с Pu. Диаграммы состояния двойных систем Pu с Ni, Pb, Os, Th и Fe, Pu в ядерных реакторах. Библ. 27 назв. Л. Херсонская

**33043. Ионообменное извлечение плутония из отработанного ядерного горючего. Эйкин** (Ion exchange recovers plutonium from irradiated fuels. Aikin A. M.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 2, F82—F85 (англ.)

На полузаводской установке производительностью ~55 *кг* U в день изучен и освоен процесс ионообменного выделения Pu и U из отработанного ядерного горючего. Установка заключена в бетонный блок размерами 5,5 × 10 × 3,5 *м*. Каждую операцию производят в изолированной ячейке с дистанционным управлением. Pu адсорбируют в 4-валентном состоянии из нитратных р-ров на сильнощел. анионитной смоле (С). Процесс ведется в колонках (К) высотой 915 и диам. 100 и 200 *мм*. Максим. поглотительная способность (ПС) достигнута при 7,5—8 н. $HNO_3$; при скорости потока 0,75 *мл/мин см²* ПС составляет 1—3 *г/л* С. Присутствие U снижает ПС С по Pu, однако даже в 1 *M* (по U) р-ре получены удовлетворительные результаты. Потери Pu (в основном в виде 6-валентного) с выходящим из К р-ром 0,5—1,2%. Частично адсорбированный на CU и продукты распада (ПР) удаляют промывкой 8—10 н. $HNO_3$ при скорости вытекания из К элюата 1,5—3,3 *мл/мин см²*. 15-кратная (к объему К) промывка обеспечивает достаточно полное удаление U и ПР, после чего 0,15—0,5 *M* р-ром $NH_3OH_2NO_3$ десорбируют Pu. При этом элюат в кол-ве 2 объемов К пропускают со скоростью 0,37—0,75 *мл/мин см²*. Для улучшения разделения цикл повторяют (содержание Pu и U в элюате после первого цикла составляет соответственно 1,0 и 1,5 *г/л*). После 2-го цикла р-р содержит 1,5% U, 0,3% Fe (к общему кол-ву Pu) и 1,5 *мкюри* $Zr\text{-}Nb^{95}$ на 1 *г* Pu. Пропускание р-ра через К с силикагелем обеспечит дополнительное снижение конц-ии ПР. Между циклами 3-валентный Pu адсорбируют из элюата на катионитной смоле, извлекая его потом 7,5 н. $HNO_3$. Элюент после 1-го цикла может быть также сконцентрирован упариванием с последующим окислением Pu до 4-валентного. Технология экономически эффективна при переработке небольших кол-в ядерного горючего и может в этом случае соперничать с хим. экстракционными методами. Л. Херсонская

**33044. Особенности и типы атомных реакторов. Окамото**, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 7, 523—528 (японск.)

**33045. Получение и переработка искусственных радиоэлементов. Констан** (La préparation et la manipulation des radioéléments arificiels. Constant René), Ind. chim. belge, 1957, **22**, № 10, 1151—1160 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Описаны ядерные р-ции, используемые для приготовления радиоизотопов (РИ), метод расчета активности, образующейся при облучении, подготовка мишеней к облучению, способ обогащения РИ при помощи эффекта Зиларда — Чалмерса. Затронуты вопросы биологич. защиты от излучения. Указано потребление основных РИ в Бельгии с 1948 г. по 1-е полугодие 1956 г. Бельгийское предприятие по производству РИ в Моле готовится начать выпуск ряда РИ. Для получения $J^{131}$ облучают $Te^{130}$ в растворимой форме. $P^{32}$ получают по р-ции из $S^{32}$, причем для отделения P от S используют способность P диффундировать из тонкоизмельченной S при 95,5°. $P^{32}$ извлекают водой, содержащей смачивающий агент. Выход $P^{32} \geqslant 80\%$. $S^{35}$ и $Cl^{36}$ получают из облученного нейтронами KCl. $S^{35}$ в р-ре HCl получают при помощи ионного обмена; затем $H_2S^{35}O_4$ отделяют от HCl, содержащей $Cl^{36}$, дистилляцией. Приведены фотографии герметич. установок для получения $Au^{198}$, $P^{32}$ и $S^{35} + Cl^{36} + K^{42}$. В. Левин

**33046. Разложение растворов нитрата тория под действием излучения. Бойл, Малман** (Radiation-induced decomposition of thorium nitrate solutions. Boyle J. W., Mahlman H. A.), Nucl. Sci. and Engng, 1957, **2**, № 4, 492—500 (англ.)

Исследовано действие γ-излучения, быстрых нейтронов и осколков деления U на р-ры $Th(NO_3)_4$ (50—700 *г/л* Th). Измерено также тепловое расширение и изменение упругости пара для этих р-ров в интервале т-р до 300°. Облучение р-ров производилось в кварцевых ампулах и в облицованных Pt-автоклавах. Для предотвращения гидролиза в р-р вводили $HNO_3$ или $Be(NO_3)_2$. После облучения определяли $N_2$, $O_2$, $H_2$, $N_2O$, $NO_2$, $CO_2$ и ион $NO_2^-$. Во всех случаях выход $H_2$ уменьшался, а выход $N_2$ возрастал с увеличением конц-ии $Th(NO_3)_4$. Выход $NO_2^-$ зависел в основном от конц-ии нитрата. По мнению авторов, $N_2$ образуется в результате непосредственного действия излучения на $NO_3^-$, причем независимо от образования $NO_2^-$. Библ. 9 назв. В. Левин

---

**33047 П. Способ извлечения урана из руд. Блейк** (Process of recovering uranium from its ores. Blake Robert A.) [The United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2750254, 12.06.56

Патентуют способ обогащения U-руд, содержащих 3,30—3,40% $U_3O_8$ и получаемых в виде отходов процесса цианидного извлечения Au и Pt. Руду выщелачивают $H_2SO_4$, и из р-ра осаждают U сульфидами, гидросульфидами щел. металлов или $H_2S$. В частности, в качестве осадителя рекомендуют $Na_2S$. Полученную пульпу сульфидов 4- и 6-валентного U и неразложившейся руды флотируют с сульфидными коллекторами: алкил-ксантатами щел. металлов (амил- и гексил-ксантаты K, соли щел. металлов, этил-, изопропил-, бутил- и цетил-ксантатов) и алкилмеркаптанами (лаурил- и октил-меркаптаны). Л. Херсонская

**33048 П. Способ выделения ванадия и урана из руд. Мак-Лейн** (Process for recovering uranium and vanadium from ores. McLean Daniel Chalmers) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2756122, 24.07.56

Грубо размолотую (—10, —20 меш) руду (напр., карнотит), содержащую U и V, выщелачивают $H_2SO_4$

Из полученного р-ра, в который переходит практически весь U и 10—15% V, выделяют U при pH < 1,5. Выделение U можно, в частности, осуществлять ионообменными смолами. Богатый V (~0,85% $V_2O_5$) остаток от выщелачивания смешивают с галоидной солью (напр., NaCl), брикетируют и подвергают хлорирующему обжигу при т-ре ~850°. Обжиг ведут без перемешивания; предварительное брикетирование уменьшает величину поверхности обжигаемого продукта, соприкасающейся с окружающей атмосферой в условиях обжига. Обожженный продукт охлаждают и выщелачивают при т-ре > 40°, для чего используют часть (25—50%) маточного р-ра, получаемого после выделения U и содержащего ~0,2 *г/л* $V_2O_5$. Остальная часть этого р-ра возвращается в цикл на выщелачивание руды. Выщелачивание обожженного продукта ведут при pH < 1,9 (1,0—1,5), корректируя р-р добавлением к-ты. Богатый V р-р отделяют от осадка. Из такого р-ра V выделяют обычными методами. Данный способ особенно целесообразен для руд, содержащих большое кол-во известняка. Л. Херсонская

33049 П. **Извлечение соединений урана и ванадия из кислого раствора. Лундквист** (Recovery of uranium and vanadium compounds from acid solution. Lundquist Adolph Q.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2749211, 5.06.56

Для раздельного выделения V и U из кислого р-ра, загрязненного Fe (~0,4%), Al (~5,5%), P (~0,15%) и As (~0,75%) и содержащего ~1,75% U и ~1,90% V, считая соответственно на $U_3O_8$ и $V_2O_5$, в этот р-р вводят ионы $Fe^{3+}$ (напр., $Fe_2(SO_4)_3$) из расчета, чтобы их суммарное кол-во было достаточным для связывания всего V; затем р-р нагревают до т-ры ниже т-ры его кипения (напр., 30°) и с помощью сильных окислительных агентов ($Cl_2$, $NaClO_3$) V переводят в $V_2O_5$ (на 1 вес. ч. V требуется 1/6 вес. ч. $NaClO_3$). Доводя щел. агентов ($NH_4OH$, $Na_2CO_3$) pH до 2,2—3,5, осаждают и отфильтровывают $FeVO_4$. Продукт содержит 29,5% V и 0,62% U, считая на $V_2O_5$ и $U_3O_8$ соответственно. Фильтрат делят на 2 порции. К 1-й порции добавляют, если это необходимо, ионы $Al^{3+}$ с тем, чтобы их общего кол-ва в р-ре было достаточно для связывания всех примесей. Такой р-р добавляют в горячий или теплый конц., в частности 25%-ный р-р $Na_2CO_3$, до нейтр. р-ции по фенолфталеину. Выпадающий осадок (~8,5% Al, ~1% P, ~0,5% As) отделяют от фильтрата, в котором остается 0,97% U и 0,005% V, в пересчете на $U_3O_8$ и $V_2O_5$. К этому фильтрату добавляют 2-ю порцию р-ра, полученного после отделения $FeVO_4$, для снижения избыточной конц-ии бикарбоната до 0,5—2% (1%), считая на $CO_2$. К смеси затем добавляют ионы $Fe^{2+}$ ($FeSO_4$), осаждая вместе с примесями остаток V в виде $Fe_3(VO_4)_2$. Этот осадок (содержащий ~1,79% $V_2O_5$ и ~4,40% $U_3O_8$) отделяют и используют для дальнейшего извлечения V и U. Фильтрат подкисляют $H_2SO_4$ до прекращения выделения $CO_2$ и осаждают щел. агентами ($NH_4OH$)-$(NH_4)_2U_2O_7$. Отфильтрованный и высушенный осадок содержит ~88% $U_3O_8$, 0,26% $V_2O_5$, 0,25% P и 0,03% As. Извлечение U из исходного р-ра ~99,5%.

Л. Херсонская

3050 П. **Очистка перекиси урана. Ричардсон, Смит, Роббинс** (Purification of uranium peroxide. Richardson Clarence L., Smith Sanford B., Robbins Gordon B.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2764470, 25.09.56

Для получения $UO_4 \cdot 2H_2O$ (I) с низким содержанием фторидов сырой материал, загрязненный фторидами, тщательно промывают при 10—70° и pH 0,1—2,0 (0,7—1,0) водн. р-ром к-ты ($HNO_3$, $H_2SO_4$). Промывание производят при энергичном перемешивании в течение достаточного периода времени (12—20 час.). Кол-во водн. р-ра к-ты берут 3—6-кратное от веса $UO_4$. Нерастворенный I отделяют от жидкости; последнюю для выделения растворенного I частично нейтрализуют до pH 2,5—3,9, выпавший осадок I отделяют. Пример. 260 ч. сырого $UO_4$ (содержащего 150 ч. I и 4,4 ч. неорганич. фторидов) смешивают (в сосуде из хромоникелевой стали с мешалкой) с 10 ч. 30%-ной $H_2O_2$ (II) и 360 ч. $H_2O$; затем добавляют (доводя pH до 0,9) ~90 ч. 60%-ной $HNO_3$. Перемешивают массу при 30—35° в течение 12 час., отделяют от жидкости на фильтр-прессе как I, промывают 120 ч. холодной воды, сушат и получают 135 ч. I, содержащего 0,4 ч. F. Фильтрат вместе с промывной водой нагревают до 40°, добавляют к нему 9 ч. 30%-ной II и частично нейтрализуют (до pH 1,8—2,0) ~75 ч. 30%-ного р-ра NaOH. Выпавший осадок немедленно отфильтровывают. Осадок содержит 15 ч. I и 0,6 ч. F. Осадок промывают водой и очищают от F вышеуказанным способом. Из оставшейся жидкости выделяют $NaNO_3$. В. Матвеев

33051 П. **Способ растворения двойных [цирконий-урановых] сплавов. Федер, Ларсон, Эванс** (Method of dissolving binary alloys. Feder Harold M., Larson Robert P., Evans Harold) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2758024, 7.08.56

Патентуют способ растворения (Р) двойных Zr-U-сплавов, обеспечивающий перевод обоих компонентов сплава в р-р с одинаковой скоростью. Сплав, содержащий < 20 (2) вес.% Zr, погружают в р-р, содержащий в 1 *л* (в молях): $HNO_3$ 7—15 (11), HF 0,02—0,5 (0,3) и $Al(NO_3)_3$ 0,5—1,5 (0,75). Р проводят при 90—100°. На 1 *кг* сплава требуется ~4 *л* р-ра; продолжительность Р образца весом 60 *г* ~10 час. HF (к-та) может быть успешно заменена $(NH_4)_2SiF_6$ с конц-ией ~0,1 *М*. Метод позволяет использовать для Р аппаратуру из нержавеющей стали.

Л. Херсонская

## ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

### *Серная кислота, сера и ее соединения*

**33052. Взаимная растворимость жидкой двуокиси серы и воды. Бутчер, Хансон** (Miscibility of liquid sulphur dioxide and water. Butcher K. L., Hanson C.), Chemistry and Industry, 1957, № 46, 1509—1510 (англ.)

Исследована система $SO_2 - H_2O$. При повышении т-ры от 16 до 65° содержание $SO_2$ в жидкой фазе увеличивается с 24,9 до 28,31%. Результаты для низких т-р сравниваются с результатами других исследователей. Библ. 6 назв. Г. Рабинович

**33053. Некоторые данные о вязкости абсорбентов, применяемых при обогащении сернистых газов. Авербух Т. Д., Серебренникова М. Т.**, Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957, вып. 4, 105—108

Приведены данные о кинематич. и динамич. вязкости окиснохромового абсорбента (р-ров основных сульфат-сульфитов Cr) при т-рах 30, 50 и 100°. Для сравнения определены также вязкости р-ров основного сульфата Al, сульфит-бисульфита $NH_4$ (I), ксилидина. Вязкости всех абсорбентов значительно уменьшаются при повышении т-ры и при 100° практически одинаковы. Из полученных данных установлено, что при одинаковых гидродинамич. условиях

коэф. скорости абсорбции и десорбции $SO_2$ должны быть приблизительно равны, за исключением более высокого коэф. скорости абсорбции для абсорбента **I**.

Г. Рабинович

**33054. Очистка башенной кислоты и извлечение селена.** Йосимура (Yoshimura Zenji), Рюсан, J. Sulphuric Acid Assoc. Japan, 1957, **10**, № 10, 399—404 (японск.; рез. англ.)

Для очистки башенную к-ту (получаемую на з-де в Саганосеки) обрабатывают $H_2S$ в башне с насадкой. Осадок $As_2S_3$ и Se отфильтровывают вместе с Se, $PbSO_4$ и $SiO_2$, суспендированными в к-те. Фильтрацию производят на фильтре «Ультра». Затраты на очистку с избытком компенсируются стоимостью извлекаемого Se даже на маленьком з-де, производящем в день 20 *т* $H_2SO_4$. По качеству очищ. к-та равноценна контактной.

Л. Херсонская

---

**33055 П. Способ получения элементарной серы из газов, содержащих сероводород. Пиппиг** (Verfahren zur Gewinnung von elementarem Schwefel aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasen. Pippig Heinz). Пат. ФРГ 965578, 13.06.57

Способ, в котором $H_2S$ поглощается из газа щел. или $NH_3$-р-ром, содержащим органич. переносчик $O_2$ (оксибензолы или другие циклич. оксисоединения), отличается тем, что для уменьшения образования тиосульфата, тионата или сульфата окисление поглощенного р-ром $H_2S$ воздухом или $O_2$ проводят при 20—25°, охлаждая р-р предварительно или во время окисления. Выход S повышается до 85—90% и выше. Т-ра абсорбции имеет меньшее значение, однако целесообразно поддерживать ее $\leqslant 25°$.

Г. Рабинович

**33056 П. Способ получения серы каталитическим окислением сероводорода газами, содержащими кислород или двуокись серы** (Framgangsmåte til framstilling av svovel ved katalyttisk omsetning av svovelvannstoff med surstoffeller svoveldioksydholdige gasser) [Metallgesellschaft A.-G.]. Норв. пат. 85311, 12.04.55

Для получения S из $H_2S$ последний каталитически окисляют $O_2$ или $SO_2$ в двух последовательно установленных контактных печах, работающих — 1-я при т-ре выше, а 2-я — ниже т-ры насыщенных паров S. При падении активности катализатора вследствие отложения на нем S во 2-й печи, работающей при 80—250°, газовый поток переключают и печи меняют местами, повышая т-ру 2-й печи до т-ры 1-й печи (350—450°), а т-ру 1-й печи снижают впрыскиванием воды или впуском водяного пара. При восстановлении $SO_2$ автоматич. регулятором поддерживают мол. отношение $SO_2 : (CO + COS + H_2 + H_2S + 0{,}5CS_2) = 1 : 2$.

К. Герцфельд

**33057 П. Рафинирование порошка самородной серы.** Танака [Хоккайдо ко кабусики кайся]. Японск. пат. 1654, 8.03.56

К порошку самородной S с зернами < —4 меш добавляют 3% (от веса S) воды и 0,5—10% (от веса S) глинистого шлама или бентонита. Массу тщательно перемешивают 10 мин. в шнековом смесителе и формуют в виде шариков, цилиндров или эллипсоидов диам. 7—8 *см*; затем сушат на воздухе или при слабом нагревании. Полученные шарики или цилиндры загружают в печь и нагревают при 500—600°. Кристаллизационная вода, находящаяся в глине, испаряется, и отформованные куски S и глины приобретают большую пористость, что способствует лучшему равномерному их обжигу и более активному и полному переходу S в газообразное состояние. Благодаря этому возможно значительно увеличить производительность печей, так как при таком методе обжига серы в каждую печь может быть загружено 9 *т* руды против 4 *т* при загрузке руды в порошкообразном состоянии. Расход угля на проведение одного цикла 1,0 *т*.

В. Зломанов

**33058 П. Уменьшение вязкости серы. Симор, Паско** (Sulfur composition. Seymour Raymond B., Pascoe Walter R.) [The Atlas Mineral Products Co. of Pennsylvania]. Пат. США 2707685, 3.05.55 [Chem. Abstrs., 1955, **49**, № 19, 13610 (англ.)]

Сера и ее смеси с различными в-вами становятся менее вязкими при 120—200° при добавлении 0,01—1% 2-меркаптобензтиазола (**I**). При добавлении 1% **I** вязкость S при 200° уменьшается с 40 000 до 200 *спуаз*.

Г. Швиндлерман

## *Азотная промышленность*

**33059. Проектирование установок для применения жидкого азота. Гейдж, Лавди** (How to design for liquid nitrogen. Gage Robert M., Loveday Paul E.), Refrig. Engng, 1957, **65**, № 3, 60—63, 116, 118, 120, 122 (англ.)

Обзор. Области применения жидкого $N_2$. Посадка сопряженных деталей при охлаждении жидким $N_2$, разделение и очистка газов, бактериологич. техника и др. Цистерны, переносные сосуды и трубопроводы. Конструкционные материалы, термоизоляция, потери холода и испарение жидкого $N_2$ при хранении. Автоматич. контроль, физ. свойства, техника безопасности.

Г. Рабинович

**33060. О скорости инверсии нитрита натрия и получении окиси азота высокой концентрации. Атрощенко В. И., Седашева Е. Г.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, **13**, 31—36

Процесс инверсии $NaNO_2$ азотной к-той исследован в колонке непрерывного действия диам. 34 *мм*, высотой 3 *м*, с насадкой керамич. кольцами, при 60—100°, избытке $HNO_3$ 15—40%, плотности орошения 4,8—19,8 *м³/м²час* и времени пребывания р-ра в колонке 13—33,5 сек. Установлена возможность проведения инверсии при 100°, что обеспечивает большую скорость р-ции и получение конц. NO. Скорость р-ции увеличивается также при увеличении избытка $HNO_3$. Библ. 14 назв.

Г. Рабинович

---

**33061 К. Аналитический контроль производства в азотной промышленности. Вып. 5. Контроль процесса очистки газа активированным углем** (Гос. н.-и. и проектн. ин-т азотн. пром-сти). М., Госхимиздат, 1957, 100 стр., илл., 4 р. 20 к.

---

**33062 С. Гидразинсульфат чистый** (Síran hydrazinu čištěný). Чехосл. стандарт, ČSN 661810; 1957 (чешск.)

Стандарт на очищ. $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$.

В. Елинек

---

**33063 П. Получение синильной кислоты. Кронахер, Дихтль** (Verfahren zur Herstellung von Blausäure. Kronacher Hermann, Dichtl Walter). Пат. ФРГ 956675, 24.01.57

Усовершенствован каталитич. способ получения HCN из газообразных реагентов. В качестве контактного материала патентуется $Al_2O_3$, полученная при быстром нагревании расплавленной соли Al, в частности нитрата, до 500—700°, предпочтительно 600°, причем в процессе нагревания над поверхностью расплава пропускают сильный ток $N_2$. Газовый поток обеспечивает получение крупнозернистого прочного катализатора с малым насыпным весом (напр., 0,177). Изменения насыпного веса достигаются добавлением к расплаву Al-соли 3—8% солей тяжелых металлов, в частности Cd, Th, Zn или их смесей. При использовании такого катализатора существенно увеличи-

вается пропускная способность аппарата и одновременно снижается степень разложения $NH_3$.

Л. Херсонская

33064 П. **Аппарат для получения цианистого водорода из углеводородов, аммиака и воздуха на расположенных в газовом потоке контактных сетках из благородного металла, в частности из платины и ее сплавов. Шмидт, Гейсс, Хаберль** (Vorrichtung zur Herstellung von Cyanwasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, Ammoniak und Luft an im Gasstrom angeordneten Kontaktnetzen aus Edelmetall, besonders Platin und seinen Legierungen. Schmidt Walter, Geiß Walter, Haberl Karl) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 956941, 24.01.57

Для предупреждения выделения углерода, разрушающего контактные сетки, края сеток прикрепляют с помощью тонких проволок или иголок, вставленных в общий держатель к узкой решетчатой подкладке, изготовленной из неактивного жароупорного металла, напр. из Cr-Ni-стали. Подкладка жестко соединена со стенками контактного аппарата таким образом, что газы проходят свободно через всю поверхность сеток. Приведена схема. Г. Рабинович

33065 П. **Способ получения гидразинкарбоната. Фрутигер** (Verfahren zur Herstellung von Hydrazinkarbonat. Frutiger) [Fritz Frutiger]. Швейц. пат. 311799, 15.02.56

Гидразинкарбонат (**I**) экстрагируют из водн. р-ра органич. р-рителем, не смешивающимся с водой, или смесью нескольких р-рителей, напр., ароматич. амином (анилином, толуидином, ксилидином), высшим алифатич. амином (триизобутиламином) или спиртом (изоамиловым), в нескольких колоннах, в которые снизу подают более легкий р-ритель, а сверху — р-р **I**. Из экстракта при добавлении $CO_2$, предпочтительно при т-ре $\leqslant 100°$ под давл. $\leqslant$ 15 *ати*, осаждают **I**, после отделения которого р-ритель возвращают в цикл.

Г. Рабинович

### *Содовая промышленность*

33066. **Из опыта эксплуатации карбонизационных колонн. Босенко И. И., Ривный В. С.**, Хим. пром-сть, 1957, № 5, 309

Опыт работы славянского содового комбината показал, что охлаждение аммиачного рассола перед поступлением на орошение 1-го промывателя газа колонн позволило достигнуть хороших показателей в работе карбонизации даже при сравнительно низкой конц-ии $CO_2$ в газе, подаваемом на карбонизацию. В этом случае парц. давление аммиака в р-ре, поступающем на 1-й промыватель газа колонн вследствие предварительного охлаждения жидкости, снижается. Одновременное увеличение конц-ии аммиака в аммиачном рассоле до 105 нормальных делений (вместо 98—99 нормальных делений) позволяет сохранить высокую конц-ию аммиака в аммиачном рассоле, поступающем в рабочие колонны. Это определило увеличение кол-ва связанного аммиака в жидкости, выходящей из колонн. Н. Ширяева

---

33067 С. **Сода кристаллическая техническая** (Uhličitan sodný krystalický technický (Soda krystalová)). Чехосл. стандарт, ČSN 653111: 1957 (чешск. )

Стандарт на $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ марки «технич.», преимущественно для хозяйственного применения.

В. Матвеев

33068 С. **Поташ кристаллический технический** (Potaš hydrátová technická). Чехосл. стандарт, ČSN 652578: 1957 (чешск.)

Стандарт на $K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$. В. Елинек

### *Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли*

33069. **Номограмма для определения плотности водных растворов сернистого натрия. Дейвис** (Nomogram: densities of aqueous solutions of sodium sulphide. Davis D. S.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 11, 443 (англ.)

Дана номограмма для определения содержания $Na_2S$ (0—18%) в водн. р-рах при 20—95°. Г. Рабинович

33070. **Приготовление свободно-сыпучей столовой соли. Финч** (The making of free-flowing table salt. Finch G. I.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **A15**, № 12, 539—542 (англ.)

Исследованы причины, вызывающие повышенную гигроскопичность столовой соли (СС) связанные, в частности, с примесями других гигроскопичных солей. Установлено, что наименьшей гигроскопичностью обладают кристаллы (К) сферич. формы. Разработана методика получения свободно-сыпучей СС, состоящей из таких однородных К. После предварительной упарки очищ. рассола в открытых или вакуумных кристаллизаторах из него получают сферич. К, строго контролируя скорость их роста по всем плоскостям кристаллизации. Продукт крупностью — 0,4 + 0,2 *мм* нагревают в атмосфере, содержащей пары парафина в кол-ве, достаточном для образования на К мономолекулярного физиологически инертного покрытия. Указанным способом Центральный ин-т исследования солей (Индия) получают в один прием 13,5 *кг* свободно-сыпучей СС. Процесс кристаллизации соли может быть непрерывным. Л. Херсонская

33071. **Получение хлористого натрия из морской воды на Дальнем Востоке. Данюшевская А. И.**, Сообщ. о научно-исслед. работах членов Приморск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 3, 89—103

Обзор. Библ. 33 назв. Н. Ширяева

33072. **О переработке морской воды в условиях холодного климата. Ахумов Е. И.**, Кагаку когё сирё, 1957, 25, № 1, 24—30 (японск.)

Перевод см. РЖХим, 1957, 23724.

33073. **Метод конденсации вымораживанием. Окабэ** (Okabe Toyohiko), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 4, 180—184 (японск.; рез. англ.)

Исследовалась работа вакуумной установки (потребляемая мощность 5 *л. с.*) для удаления воды методом вымораживания из рассолов NaCl крепостью 3—10° Bé; составлен тепловой баланс, определена эффективность метода и другие данные, необходимые для расчета оборудования. Охладитель сконструирован в виде вращающегося барабана, в котором испарялся $CH_3Cl$; для отделения соли установлены сепараторы. Метод вымораживания дает почти 3-кратное сокращение расхода энергии, уменьшение габаритов оборудования и снижает коррозию аппаратов по сравнению с дистилляцией. Расход энергии составлял 15 *вт-ч* на 1 *л* извлекаемой воды; в установке мощностью 100 *л. с.* расход энергии может быть снижен до 12 *вт-ч* на 1 *л* воды. Библ. 10 назв. А. Ровинский

33074. **Скорость испарения при концентрировании морской воды на установке типа «Сидзёка». Сато, Кусуми, Хаясикоси** (Sato Koremasa, Kusumi Hiroshi, Hayashikoshi Katsumi), Нихон-сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 2, 88—91 (японск.; рез. англ.)

33075. **Гидрохимический щелочный способ переработки нефелиновых пород. Пономарев В. Д., Сажин В. С.**, Цветн. металлы, 1957, № 12, 45—51

Обзор. Способы разложения нефелиновой породы. Схема гидрохимич. способа. Нефелиновый концент-

рат обрабатывают оборотным щел. р-ром вместе с известью в автоклаве. Остаток (первый шлам) после выщелачивания отделяют от алюминатного р-ра, промывают и направляют на вторую автоклавную обработку водой с целью извлечения щелочи. Шлам после 2-й обработки, состоящий в основном из $SiO_2$ и CaO отделяют от щел. р-ра и промывают, он может служить сырьем для получения цемента. Алюминатный р-р, полученный в результате первичной обработки нефелина, упаривают и кристаллизуют из него твердый $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2{,}5H_2O$ (I). Маточный щел. р-р после кристаллизации I поступает снова на выщелачивание. Твердый I растворяют в $H_2O$ и из полученного р-ра выкручиванием выделяют $Al(OH)_3$, который прокаливают на глинозем. Извлеченная из нефелина щелочь выводится из процесса в виде каустич. р-ра. Преимущества этого способа: высокое извлечение глинозема — 90—92%, щелочей 85—90%; ликвидация высокотемпературного процесса спекания. Библ. 9 назв. Н. Ширяева

**33076. Способ прямого получения йодидов щелочноземельных металлов из йода. Гоштялек, Кратохвил** (Přímý způsob výroby jodidů žíravých zemin z jodu. Hoštálek Zdeněk, Kratochvíl Jaroslav), Chem. průmysl, 1956, 6, № 12, 485—489 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исследован способ получения йодидов щел.-зем. металлов прямой р-цией между $J_2$, металлич. Fe и карбонатом щел.-зем. металла согласно ур-нию: $3CaCO_3 + 2Fe + 3J_2 + 3H_2O = 3CaJ_2 + 2Fe(OH)_3 + 3CO_2$. Разработана технология промышленного произ-ва $CaJ_2$. Преимущества нового метода состоят в снижении потерь $J_2$, лучшем использовании Fe и значительном сокращении процесса. Метод может быть использован для получения других растворимых йодидов металлов, причем карбонат можно заменить соответствующей окисью или гидроокисью. Библ. 11 назв. И. Елинек

**33077. Промышленное использование барита и вопросы, связанные с его обогащением в РНР. Попа, Йон, Туллиу** (Utilizarea industrială a baritei şi problema preparării ei în R.P.R. Popa Teodor, Ion Ioan, Tulliu Dumitru), Rev. minelor, 1957, 8, № 7, 342—347 (рум.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Изложены результаты работ, проведенных Румынским институтом по исследованию минералов в 1953—1957 гг., по разработке метода обогащения местных баритов хим. состава (в %): $BaSO_4$ 50—52, $CaCO_3$ 36—38, $SiO_2$ 5—6, $CuSO_4$ 0,8—1. Предлагается технологич. схема обогащения (испытанная в производственном масштабе), заключающаяся в флотации с однократной переочисткой первичного концентрата. При этом извлекают из сырья 46 вес.% барита и получают концентрат, содержащий 94—95% $BaSO_4$. В качестве реагентов используется $Na_2SiO_3$ и высший спирт, содержащий больше 16 атомов С в цепи. Метод прост в осуществлении и не требует применения разнообразных дорогостоящих реактивов, применяемых для аналогичных целей в других странах. Я. Матлис

**33078. Получение гидроокиси бария путем взаимодействия сернистого бария и окиси цинка. Какабадзе В. М., Чачанидзе И. П.**, Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 2(50), 90—103 (груз.; рез. русск.)

**33079. Новое о поведении калия в глиноземном производстве. Лабутин Г. В., Меламед Р. И.**, Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 144—150

При обработке каолина смешанными калийно-натриевыми р-рами в условиях умеренных режимов (т-ра 95—98°; время 1-2 часа) К-алюминатные р-ры в отличие от соответствующих Na-р-ров практически не образует алюмосиликата в осадке. С увеличением времени обработки разница в степени образования К-алюмосиликатов (I) и Na-алюмосиликатов (II) сглаживается, что позволяет заключить о более медленном выпадении в осадок I. Повышение т-ры ускоряет выпадение I; при 205° и 2-часовой обработке кол-во его в осадке достигает той же предельной величины, что и для II. Кинетика выпадения I остается замедленной, т. к. в этих условиях II выпадает в том же кол-ве за несколько минут. Таким образом можно рассчитывать на возможность организации «калийного» щелочного гидрохимич. способа извлечения глинозема из кремнистых легко вскрываемых видов сырья без заметных потерь щелочи. Содержание К в рабочих р-рах при этом должно составлять не менее 50% от суммы щелочей (считая на $Na_2O$). Н. Ширяева

**33080. Получение высокопроцентного концентрата окиси церия из отработанного полирита. Тер-Шмаонов Г. А.**, Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 30, ч. I, 228—231

Разработана схема извлечения технич. $CeO_2$ из отработанного полирующего порошка — полирита. Отработанный полирит растворяют при нагревании и перемешивании в конц. $HNO_3$ в присутствии небольшого кол-ва $H_2O_2$. Из р-ра нитратов редкоземельных элементов (РЗЭ) осаждают сульфаты РЗЭ горячим насыщ. р-ром $Na_2SO_4$. Полученный плотный кристаллич. осадок состава $x\text{РЗЭ}_2(SO_4)_3 y Na_2SO_4 z H_2O$ отделяют и обрабатывают конц. р-ром NaOH. Осадок гидроокисей отфильтровывают от р-ра $Na_2SO_4$, возвращаемого в цикл. Гидроокиси РЗЭ сушат на воздухе при 110—120°, одновременно окисляя Ce. В сухом порошке до 90% Ce присутствует в виде $CeO_2$. Этот порошок обрабатывают 10%-ной $HNO_3$ до pH 3—5, при котором большая часть 3-валентных РЗЭ переходит в виде нитратов в р-р, а $Ce(OH)_4$ остается в осадке. Полученный концентрат содержит 85—90% $CeO_2$, 10—15% других РЗЭ и $\leqslant$ 0,1% $Fe_2O_3$. Р-р нитратов РЗЭ пригоден для раздельного извлечения La, Pr и Nd. Л. Херсонская

**33081. Извлечение титана из шлаков. Федосеев И. Я., Пименова Е. Г.**, Тр. Воронежск. ун-та, 1956, 40, 39—43

Проведены опыты по алюминотермич. выделению Ti в виде низкопроцентного ферро-титана из шлака (Ш) следующего состава (в %): $Al_2O_3$ 46,1, $TiO_2$ 34,0, CaO 13,0 $Fe_2O_3$ 4,3; $SiO_2$ 2,6. При различных весовых соотношениях Ш и $Fe_2O_3$ и примерно одинаковом теоретич. кол-ве Al извлечение Ti составило 47—50%; остальной Ti оставался в Ш в виде различных окислов. Введение в шихту избытка Al повышало извлечение Ti; 70%-ный (от теоретич.) избыток Al обеспечивал максим. извлечение на 89,6%, дальнейшее повышение кол-ва Al извлечения Ti не улучшало. При большом избытке Al значительная часть его переходила в ферро-титан. С целью снижения вязкости Ш и уменьшения распыления в нем металла были испробованы добавки карбонатов Na и Ca. $CaCO_3$, как и $Na_2CO_3$, значительно снижал выход Ti и способствовал его удержанию в Ш в виде титанатов Na и Ca. Л. Херсонская

**33082. Развитие производства фосфора в США и возможности его производства в Аргентине. Хиккетир** (Evolucion de la industria del fosforo en E.U.N.A. y sus posibilidades en la Republica argentina. Hickethier Carlos F.), Industria y quimica, 1957, 18, № 2, 95—99 (исп.)

Обзор. Произ-во фосфора в США, начиная с 1937 по 1956 гг. Использование P для произ-ва удобрений, $H_3PO_4$, в военной и оптич. пром-сти и т. п. Кол-во электропечей для произ-ва P. В 1955 г. США произ-

водили 265 800 *т* P, из части которого получали 180 000 *т* 50%-ной $H_3PO_4$. Приведена предполагаемая производительность по P з-дов США до 1960 г. Отмечена необходимость организации произ-ва P в Аргентине электротермич. методом с общей производительностью установок до 15 *т* P в день. И. Крауз

33083. **Получение мышьяка из сульфидных мышьяковистых руд. Агладзе Р. И., Гаприндашвили В. Н., Мзарелишвили Н. В.**, Тр. Ин-та металла и горн. дела. АН ГрузССР, 1957, 8, 155—161

---

33084 С. **Аппараты для растворения поваренной соли** (Rozpouštěcí solné nádrže tlakově). Чехосл. стандарт, ČSN 77480: 1957 (чешск.)

33085 С. **Калий хлористый технический** (Chlorid draselný technický). Чехосл. стандарт, ČSN 652517: 1957 (чешск.)

33086 С. **Сульфат бария для фармацевтических целей** (Síran barnatý pro farmaceutické účely). Чехосл. стандарт, ČSN, 685354: 1957 (чешск.)

---

33087 П. **Способ получения перекиси водорода. Шмидт** (Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd. Schmidt Hans Werner) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 957566, 7.02.57

$H_2O_2$ получают дистилляцией кислых персульфатных р-ров в аппаратах, греющие трубы которых, выполненные из графитированного угля, пропитаны легкогидролизующимися жидкими или растворимыми соединениями Si. В качестве таких соединений применяются, в частности, тетраэтоксисилан, галогенсиланы или р-ры жидкого стекла или их смеси. В пропитывающий состав добавляют термоустойчивую связку типа силиконов. Гидролиз соединений Si проводится, напр., в атмосфере водяного пара, содержащего HCl. Операции пропитки и гидролиза повторяются до тех пор, пока труба не станет газонепроницаемой. Л. Херсонская

33088 П. **Способ и аппаратура для концентрирования перекиси водорода. Холмс, Годфри** (Verfahren und Vorrichtung zur Konzentration von Wasserstoffperoxyd. Holmes William Raymond, Godfrey Charles Stanley) [Laporte Chemicals Ltd]. Пат. ФРГ 960627, 28.03.57

Концентрируемый р-р $H_2O_2$ (I) подают снизу в 1-ю вертикальную трубу (T), куда параллельным током вводят горячий пар, содержащий I. Выходящую из верхней части T паро-жидкостную смесь разделяют в спец. сепараторе (C). Часть сконцентрированного р-ра I выводят из цикла, другую часть объединяют с р-ром, питающим 1-ю T. Пар из C вводят снизу во 2-ю вертикальную T, куда также снизу поступает вода или р-р I, менее конц., чем питающий 1-ю T. После 2-го C часть обогащенного I р-ра вводят снизу в 1-ю T или объединяют с питающей ее жидкостью, а другую часть возвращают во 2-ю T. Пар из 2-го C конденсируют. Конденсат можно использовать для питания 2-й T. Обе T имеют одинаковые размеры, их высота в 10 (предпочтительно в 50) раз больше диаметра. Конц. р-р I, выведенный из цикла после 1-го C, поступает в пленочный выпарной аппарат. Выходящую из него паро-жидкостную смесь разделяют в соответствующем C. Часть р-ра I, покидающего этот C, используют как готовый продукт, другую часть — возвращают в выпарной аппарат. Пар, обогащенный I, поступает из этого C на питание 1-й T. Пример. 42,4 *кг* 4,46%-ного р-ра I подают в 1-ю T, куда поступает нагретый до 110° пар из C выпарного аппарата. 6,25 *кг* 28,2%-ного р-ра I из указанного C являются готовым продуктом. Пар из C после 1-й T поступает во 2-ю T, в нижнюю часть которой подаются 11 *кг* конденсата — 0,09%-ного р-ра I. Выход конц. р-ра I 92%. Аппаратура изготавливается из нержавеющей стали, стекла или алюминия. Л. Херсонская

33089 П. **Усовершенствование производства сернистого натрия восстановлением сульфата. Лефрансуа** (Perfectionnement a la fabrication du sulfure de sodium par réduction du sulfate. Lefrançois Robert) [Manufactures de produits Chimiques du Nord (Etablissements Kuhlmann)]. Франц. пат. 1125600, 2.11.56

При восстановлении $Na_2SO_4$ горючим газом (напр., $H_2$) к последнему добавляют инертный газ ($N_2$) в кол-ве, достаточном для предупреждения воспламенения горючего газа. Р-цию проводят при 650—710°, предпочтительно в псевдоожиженном слое. Инертный газ после конденсации паров $H_2O$ возвращают в цикл с добавлением горючего газа. Пример. 100 вес. ч. технич. $Na_2SO_4$, содержащего 0,47% $H_2SO_4$ и 0,15% NaCl, смешивают с 0,3% $Fe_2O_3$ (катализатора для восстановления) и 10% воды с т-рой 40—50° и массу гранулируют. К 54,4 *г* гранул добавляют 5% $Na_2S$ (ранее полученного) и восстанавливают $Na_2SO_4$ в псевдоожиженном слое смесью $N_2 : H_2$ (10 : 1) при 630—705°. Газы из реактора направляют в циклон, холодильник-конденсатор (при 20°), скруббер (для поглощения образующегося $H_2S$) и возвращают в цикл с добавлением $H_2$. Через 2 часа получается гранулированный 98,9%-ный $Na_2S$. Г. Рабинович

33090 П. **Производство тиосульфата натрия из сульфита натрия и серы в присутствии катионитных поверхностноактивных органических бромидов. Левенсон** (Manufacture of sodium thiosulphate from sodium sulfite and sulfur in presence of cationic surface active organic bromides. Levenson Gerald Isaac Pasternak) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2763531, 18.09.56

Р-цию между $Na_2SO_3$ и S проводят в водн. р-ре в присутствии катионитного поверхностноактивного агента [октилпиридинбромид, цетилпиридинбромид и додецилпиридинбромид (I)] при т-ре между 85° и т-рой кипения р-ра. Процесс протекает быстро и может быть непрерывным. Аналогичный способ пригоден для получения тиосульфатов других металлов, а также тиоселенатов. Пример. 3 *г* $Na_2SO_3$ и 0,5 *г* тонкоизмельченной S кипятят в 20 *мл* $H_2O$, содержащей 0,002 *г* I. S полностью растворяется через 5 мин. (без добавления I растворение длится 20 мин.). Полученный р-р фильтруют и выкристаллизовывают $Na_2S_2O_3$. Л. Херсонская

33091 П. **Аппаратура и способ приготовления фторидного раствора. Манро** (Apparatus and method for providing a fluoride solution. Munroe Henry F.) [Proportioneers, Inc.]. Пат. США 2749222, 5.06.56

Аппарат для приготовления р-ра, содержащего F-ионы, в частности NaF, состоит из резервуара (P), внутри которого находится конич. камера (КК). Основание конуса КК присоединяется к днищу P и имеет в нижней части входные отверстия, связанные с внутренним пространством P. Верхняя часть КК с помощью трубопровода соединяется с наружной системой. Этот трубопровод, не связанный с внутренним объемом P, проходит внутри него снизу вверх и выходит через крышку P. На дне P монтируется барьер (с гравием и песком), предотвращающий попадание твердого растворяемого в-ва внутрь КК, но не препятствующий прохождению туда р-ра. Аппарат снабжается устройствами для поддержания постоянного уровня р-ра над растворяемым в-вом и для разгрузки р-ра из P со скоростью, определяемой необходимым временем контактирования р-ра с растворяемой солью. Л. Херсонская

33092 П. **Получение цианамида кальция. Минэмура, Накадзима, Мацумото** [Синъэцу кагаку

когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3914, 9.06.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 17118 (англ.)]

В единой реакционной системе $CaC_2$, псевдоожиженный в потоке $N_2$, одновременно классифицируется и превращается в $CaCN_2$. Приведены 2 схемы; в обоих случаях $CaC_2$ подается потоком $N_2$ в классификационный конвертер, где разделяется на 2 фракции и одновременно нагревается до т-ры $> 1000°$ и частично превращается в $CaCN_2$. Мелкие частицы увлекаются потоком $N_2$ вверх конвертера, а грубые отводятся снизу. Каждая фракция полностью превращается в $CaCN_2$ в последующих конвертерах. В этом методе уменьшаются потери $CaCN_2$ с газовым потоком и продукт классифицируется в единой реакционной системе. Приведены 2 схемы. Г. Рабинович

**33093 П. Получение цианамида кальция.** Минэмура, Дзиси [Синъэцу катаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5615, 13.08.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 18506 (англ.)]

Для предупреждения перегрева $CaC_2$ подавали в печь вместе с продуктом промежуточной стадии в псевдоожиженный слой $CaC_2$, создаваемый потоком $N_2$, причем происходила р-ция с нагретым $N_2$. Выход составлял 97,8%. Г. Рабинович

**33094 П. Извлечение кадмия в виде сульфата из пыли, содержащей окись кадмия.** Лунд, Уорнс (Recovery of cadmium as sulphate from cadmium oxide containing dusts. Lund Robert E., Warnes Don E.) [St. Joseph Lead Co.]. Пат. США 2777752, 15.01.57

CdO, содержащуюся в дымах обжиговых установок цинковых произ-в, переводят в растворимую сульфатную форму обменной р-цией с сульфатами Zn, Fe и других металлов. В пыли, которая осаждается из дымов в электро- или рукавных фильтрах, эти сульфаты обычно присутствуют в кол-ве, превышающем стехиометрически необходимое для образования $CdSO_4$. В противном случае в исходный материал добавляют необходимое кол-во $ZnSO_4$. Пыль нагревают до 400—700° и выдерживают при этой т-ре до завершения р-ции. При последующем водн. выщелачивании образовавшиеся окислы сопутствующих металлов не переходят в р-р. В общем случае такой р-р содержит 40 *г/л* Cd и лишь 4 *г/л* Zn, < 0,05 *г/л* Pb, < 1 *мг/л* As и 0,05 *г/л* Fe. Пример. Исходную пыль с содержанием (в %): Cd 8,2 (из них 13,6 водорастворимого); Zn 27 (из них 18,1 водорастворимого), Pb 19,7; S 12,6; сульфатной S 4,5 нагревали в многоподовой печи до 410—610°. В полученном продукте содержалось (в %): сульфатной S 2,5, Cd 8,6 (60,1% от этого кол-ва водорастворимого Cd) и водорастворимого Zn 0,4%. Л. Херсонская

**33095 П. Получение окиси алюминия высокой чистоты.** Шуман, Рабка (Verfahren zur Herstellung besonders reiner Tonerde. Schumann Georg, Rabka Josef) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 963602, 9.05.57

Усовершенствован способ получения сверхчистой $Al_2O_3$ (см. РЖХим, 1958, 25714). После концентрирования или фильтрации алюминатный р-р, нагретый до 80—90°, направляется в отстойники, где выдерживается в течение 16—30 час. При этом примеси, присутствующие в р-ре во взвешенном или коллоидальном состоянии, соосаждаются с выпадающим (1—2% от общего кол-ва) $Al(OH)_3$. После отстаивания осветленный р-р (т-ра 70—75°), содержащий 0,004—0,005 *г/л* $Fe_2O_3$ и 0,002 *г/л* $TiO_2$, направляется на операцию выкрутки. Осадок $Al(OH)_3$ с соосажденными примесями обрабатывается фильтратами с операции выкрутки или р-рами NaOH до растворения $Al(OH)_3$. Нерастворившиеся примеси выводятся из цикла вместе с красным шламом. Л. Херсонская

**33096 П. Способ повышения экстрагируемости глинозема из кальций-алюминатного шлака с пониженной в результате старения экстрагируемостью.** Конради (Framgangsmåte til å øke aluminaekstraherbarheten av kalsiumaluminatslagg hvis aluminaekstraherbarhet er nedsatt p. g. a. elding. Conradi L. A.). Норв. пат. 83818, 24.04.54

Для повышения экстрагируемости (Э) $Al_2O_3$ из сплавов и спеков алюмината Ca, для которых первоначальная Э понизилась при хранении, эти материалы подвергают окислительному обжигу при 800—1200° (1000—1100°). К. Герцфельд

**33097 П. Разделение трехвалентных элементов редких земель путем экстракции.** Фишер, Брамекамп (Verfahren zur Trennung der dreiwertigen Seltenen Erden voneinander durch Verteilen. Fischer Werner, Bramekamp Karl-Jürgen). Пат. ФРГ 961978, 18.04.57

Дополнен способ разделения редкоземельных элементов, основанный на избирательном распределении нитратов 3-валентных катионов между водн. и кетонили кетон-эфирной фазами (см. РЖХим, 1958, 25747). Вместо кетонов используют альдегид, смесь нескольких альдегидов или смесь альдегидов и кетонов. Л. Херсонская

**33098 П. Обогащение руд, содержащих окись титана.** Купер (Beneficiating titanium oxide ores. Cooper Hugh S.) [Walter M. Weil]. Пат. США 2752300, 26.06.56

Измельченную Fe-Ti руду (содержащую Ti в виде $TiO_2$) предварительно восстанавливают C при 1100—1450° (1250—1400°), переводя практически все окисное Fe в металлич. Полученную пористую массу при 600—1000° (775—1000°) обрабатывают током сухого, не содержащего воздух хлорирующего газа пока все Fe не сублимируется в виде $FeCl_2$, которое удаляют из реактора (в котором остается свободная от Fe $TiO_2$) и конденсируют в отсутствие влаги, а затем подают в электролизер с целью получения порошка металлич. Fe. Электролитом служит расплавленная смесь равных кол-в NaCl и KCl. Выделяющийся при электролизе $Cl_2$ взаимодействует с $H_2$, непрерывно барботирующим через ванну со скоростью, превышающей необходимую для связывания всего $Cl_2$. Образующийся HCl вместе с избытком $H_2$ и добавочным кол-вом $Cl_2$ (соответствующим кол-ву $H_2$) возвращают в реактор для хлорирования исходного материала. В начале процесса хлорирующим агентом служит либо $Cl_2$, либо HCl. Л. Херсонская

**33099 П. Очистка тетрахлорида титана.** Гатри (Purification of titanium tetrachloride. Guthrie William D.) [Titanium Metals Corp. of America]. Пат. США 2758009, 7.08.56

Технический $TiCl_4$, загрязненный соединениями V и содержащий свободный Cl (~0,05%), а также $AlCl_3$, $SiCl_4$ и $COCl_2$, обрабатывают при непрерывном перемешивании газообразным $H_2S$. $H_2S$ подают в $TiCl_4$, нагретый до т-ры, близкой к кипению, в кол-ве, достаточном для осаждения V и других примесей; в частности, для этого требуется ~ 0,5 вес.% $H_2S$. Одновременно с осаждением примесей образуется $S_2Cl_2$, которая растворяется в $TiCl_4$. Очищ. от V $TiCl_4$ отделяют от осадка фильтрацией, декантацией или, в частности, дистилляцией. Затем $TiCl_4$, содержащий ~0,03% $S_2Cl_2$, обрабатывают $Cl_2$, барботируя его через р-р и превращая $S_2Cl_2$ в $SCl_2$. $Cl_2$ применяют в кол-ве, необходимом для окисления всей $S_2Cl_2$ (предпочтителен 50%-ный избыток $Cl_2$). От $SCl_2$ $TiCl_4$ очищают фракционированной дистилляцией или ректификацией. При ректификации т-ра в кубе ~ 136°, в верху колонны ~ 110°. Возврат флегмы от 10 : 1 до 100 : 1 (50 : 1). Очистка $TiCl_4$ указанным методом от

$S_2Cl_2$ существенно снижает твердость металла, получаемого из него Mg-термич. способом.
Л. Херсонская

**33100 П. Производство цирконатов и титанатов кальция, стронция или бария. Бруггер** (Verfahren zur Herstellung von Zirkonaten und Titanaten des Calciums, Strontiums oder Bariums. Brugger Wilhelm) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 965695, 13.06.57

В качестве исходных $TiO_2$- и $ZrO_2$-содержащих в-в применяют органич. соединения Ti и Zr, в частности соли слабых органич. к-т или алкоголяты (тетраацетаты, бутилаты или изопропилаты). Насыщ. р-р алкоголята в соответствующем спирте либо сухой ацетат Ti или Zr тщательно перемешивают с окисью или гидроокисью Ca, Sr, Ba; при перемешивании добавляют некоторое кол-во дистил. воды до образования пастообразной массы. На каждый моль $TiO_2$ или $ZrO_2$ должно приходиться 2—4 (предпочтительно 3) моля окисла щел.-зем. металла. Пример. 80 вес. ч. $Zr(OOC\text{-}CH_3)_4$ смешивают с 56 вес. ч. CaO в присутствии 80 вес. ч. воды. Пастообразную смесь сушат при 100—120° и прокаливают при 1000—1200°. Продукт, остающийся после удаления избытка окисла щел.-зем. металла, отвечает ф-ле соответствующего титаната или цирконата; выход по $TiO_2$ и $ZrO_2$ $\approx 100\%$.
Л. Херсонская

**33101 П. Способ получения кристаллов германия. Уэйнер, Стейнберг** (Method of producing germanium crystals. Wainer Eugene, Steinberg Morris A.) [Sylvania Electric Products Inc.]. Пат. США 2766152, 9.10.56

Кристаллы Ge для полупроводниковых выпрямителей получают, сплавляя определенное кол-во Ge с металлом (Sn, Sb, Bi, Cd, Zn, Al, Au, Ag), хорошо смешивающимся с Ge в жидком и не смешивающимся — в твердом состоянии, при этом вышеуказанные металлы (напр., Sn) являются очищающими агентами для Ge. Сплав в защитной атмосфере или под флюсом доводят до т-ры, при которой образуется гомог. жидкая фаза. Затем т-ру снижают до точки, лежащей между ликвидусом и солидусом бинарной системы. Поддерживая эту т-ру в течение продолжительного времени (4 час.), обеспечивают выделение кристаллов Ge, после чего систему медленно охлаждают до комнатной т-ры. При этом затвердевает вся масса расплава. Контролируя конц-ию и т-ру, скорость охлаждения и степень пересыщенности расплава, можно получить кристаллы Ge нужных размеров. Выделение чистых кристаллов Ge из затвердевшей массы осуществляется с помощью селективных р-рителей (напр., конц. HCl-к-та). Рекомендуют сплавы: 10 вес.% Ge и 90 вес.% Sn; 25% Ge и 75% Sn (изотермич. выдержка для кристаллизации Ge в обоих случаях при т-ре $\sim 650°$); 10% Ge и 90% Zn (выдержка при 640°), 16,5% Ge и 84,5% Sb (выдержка при т-ре $\sim 625°$). Полученные кристаллы после активации (нагрев до 500° и обработка смесью HF, $HNO_3$ и $Cu(NO_3)_2$) дают выпрямители, выдерживающие обратное пиковое напряжение 80 *в*. В качестве исходного материала для получения сплава предпочтителен Ge, полученный восстановлением $GeO_2$ в атмосфере $H_2$ при 650°. Для сплавления могут быть взяты также тройные системы: Ge—Cd—Ag; Ge—Sn—Pb; Ge—Zn—Cd; Ge—Bi—Sb; Ge—Pb—Ag. Метод экономичен и отличается простотой.
Л. Херсонская

**33102 П. Способ получения фосфорномолибденовой кислоты. Хшановский** (Sposób otrzymywania kwasu fosforomolibdenowego. Chrzanowski Janusz) [Fabryka Odczynników Chemicznych Przedsiębiorstwo Państwowe]. Польск. пат. 38969, 20.02.56

Предложен способ получения фосфорномолибденовой к-ты (I), основанный на кристаллизации I из водн. р-ра фосфорнокислого Na (II) и молибденовокислого Na (III), подкисленного большим избытком азотной к-ты (избыток 65%). Выделившиеся кристаллы I после охлаждения р-ра до 45—50° отфильтровывают. Фильтрат упаривают до выпадения кристаллов $NaNO_3$. Затем фильтрат разбавляют, охлаждают и отфильтровывают снова выпавшие кристаллы I. Маточный р-р после отделения кристаллов используют в процессе вместо р-ра $HNO_3$.
С. Яворовская

**33103 П. Восстановление трехокиси вольфрама углеродом в вакууме. Метлер** (Vacuum carbon reduction of tungstic oxide. Mettler John D., Jr) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2763541, 18.09.56

$WO_3$ смешивают с размолотым C, взятым в кол-ве, несколько меньшем стехиометрически необходимого (на $\sim 100$ вес. ч. $WO_3$ $\sim 15$ вес. ч. C). Шихту помещают на графитовые противни (толщина слоя $\leqslant 50$ *мм*) и быстро нагревают до т-ры $\sim 400°$ при давл. $< 5$ ($< 1$) *мм* рт. ст. Затем т-ру повышают до 800° со скоростью 100° в час. После 2-часовой выдержки при 800° т-ру повышают до 1100—1200° со скоростью 15—20° в час. Т-ру 1100—1200° поддерживают до завершения р-ции. Охлаждение проводят в вакууме, инертной или восстановительной атмосфере. Такой режим обеспечивает получение легко измельчающихся агрегатов металлич. W. От скорости нагрева реакционной смеси зависит размер индивидуальных частиц металла; при подъеме т-ры со скоростью 15° в час средний размер частиц металла 0,7 μ, при 20° в час 2,0 μ.
Л. Херсонская

**33104 П. Получение галоидных соединений. Уэйнер** (Method of preparing halides. Wainer Eugene) [Horizons Inc.]. Пат. США 2762691, 11.09.56

Хлориды, бромиды, фториды B получают по р-ции между фторборатами K или Na и соответствующими галоидными соединениями Li, Mg или Ca. Стехиометрич. смесь безводн. перекристаллизованных реагентов брикетируют и помещают в графитовый реактор (Р). Р заполняют инертным газом и доводят т-ру в нем до 500—1000°. Сублимирующийся галогенид B конденсируют в конденсаторе, охлаждаемом водой. Из Р извлекают смесь фторидов Na (K) и Li, Mg или Ca. Эту смесь направляют на операцию получения фторбората Na или K, которую проводят в горячем водн. р-ре. Фторборат возвращают в цикл. Аналогичным способом получают галоидные соединения других металлов (Al, Fe, Nb, Ta, Sn, Mo, W), образующих комплексные фториды. При этом т-ра процесса колеблется от 600—1000° до 750—1200°. Указанный температурный режим обеспечивает проведение р-ции в твердой фазе. В некоторых случаях рекомендуют вести процесс в жидкой ванне, состоящей из расплавленных галоидных солей щел. металлов. Если исходные материалы гидратированы, их предварительно обезвоживают в вакууме, после чего вводят Ar. Выход получаемых галоидных соединений $\geqslant 95\%$ в случае применения солей Li и Mg и 85% в случае солей Ca.
Л. Херсонская

**33105 П. Аппарат для получения фторидов. Кралль** (Vorrichtung zur Herstellung von Fluoriden. Krall Friedrich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 1001242, 11.07.57

Получение фторида из соединения соответствующего металла и HF (газ) (I) осуществляют в графитовой или угольной реакционной трубе (РТ), с индукционным обогревом. В оба конца РТ вводят I, избыток которого вместе с парами $H_2O$ выводят через отверстие в средней части РТ. РТ помещается в устойчивую к действию I оболочку (О) из пластмассы, в

частности полифторэтиленовую, и, преимущественно, политетрафторэтиленовую. На наружной поверхности О помещается обмотка индуктора, действие которого распространяется на среднюю часть РТ. Заодно с О и из того же материала выполняется загрузочное приспособление для регулируемой подачи исходного материала и разгрузочный бункер для отвода фторида. О соответственно длине РТ имеет двойные стенки, в пространстве между которыми циркулирует охлаждающая вода. Между внутренней стенкой О и РТ помещается защитная труба (ЗТ) (графитовая или угольная), снабженная во избежание индукционного нагрева продольными прорезями. Длина ЗТ несколько превышает длину обмотки индуктора. Кольцевая полость между ЗТ и внутренней стенкой О заполняется теплоизолирующим материалом, в частности $CaF_2$. Такая дополнительная теплоизоляция может осуществляться с помощью нескольких концентрич. ЗТ с несовпадающими прорезями. Для придания необходимой жесткости в пластмассовую О в ряде мест закладываются металлич. пластинки или полоски. Л. Херсонская

33106 П. **Отделение марганца от железа и других нежелательных компонентов руды. Носсен** (Separation of manganese from iron and other undesirable ore components. Nossen Ernest Samuel). Пат. США 2737441, 6.03.56

Измельченную до крупности — 60—100 меш руду (с содержанием Mn ~10% и Fe < 50%) селективно восстанавливают углеродсодержащим восстановителем, в частности природным или водяным газом, бутаном, углеродом и т. п. В зависимости от характера руды и восстанавливающего агента процесс ведут при 300—700°. Условия процесса (характер восстановителя, т-ра, продолжительность) должны обеспечить получение неполностью восстановленного продукта, содержащего Fe в виде окислов (не ниже $Fe_3O_4$). Окислы Mn при этом восстанавливаются до $Mn_2O_3$ и MnO. Такой продукт выщелачивают р-ром $HNO_3$, $H_2SO_4$ или HCl (к-та), доводя в конце выщелачивания pH до постоянной величины (~2—5). Полученный при этом р-р соответствующей соли Mn отделяют от осадка, содержащего $Fe_3O_4$, $SiO_2$ и прочие примеси. $Fe_3O_4$ выделяют из осадка магнитной сепарацией. В случае выщелачивания $HNO_3$ (к-та) р-р нитрата Mn разлагают при повышенных т-рах в спец. аппаратуре до $MnO_2$ и $HNO_3$. При наличии примесей, переходящих в р-р вместе с Mn, выщелачивание можно производить смесью $HNO_3$ и $H_2SO_4$. $HNO_3$ берут при этом в кол-ве, необходимом только для растворения окислов Mn; после разложения $Mn(NO_3)_2$ отмывают сульфаты примесей от $MnO_2$. Л. Херсонская

33107 П. **Способ получения сульфата марганца. Скотницкий, Ешка** (Sposób otrzymywania siarczanu manganawego. Skotnicki Jerzy, Jeszka Jeremiasz) [Spółdzielnia Pracy «Hydrochemia»]. Польск. пат. 38359, 30.01.56

Предложен способ получения $MnSO_4$ (I) из $MnO_2$ (II) и $H_2SO_4$ (III), отличающийся тем, что к смеси II и III перед прокаливанием прибавляют растительные отбросы: опилки, торфяную муку, растительную пыль и т. п. Полученный I легко рассыпается и не требует дробления. Расход III снижается на 40%. С. Яворовская

33108 П. **Способ получения порошка никеля или железа. Ллуэлин, Симпсон, Уэст** (Verfahren zur Erzeugung von Nickel- oder Eisenpulver. Llewelyn David Myers, Simpson Alexander Bowen, West DeWitt Henry) [The Mond Nickel Co. Ltd]. Пат. ФРГ 965636, 13.06.57

Соответствующий карбонил Ni или Fe разлагают при нагревании в присутствии газа-разбавителя, в частности 20—40% CO, и небольших кол-в в-в, которые способствуют образованию прочных кристаллич. зародышей ($O_2$, галогены, озон, воздух или пары $HNO_3$). $O_2$ прибавляют в кол-ве от 0,01 до 0,06% от общего объема газовой смеси; $Cl_2$ — в кол-ве от 0,002 до 0,005%. Сочетание CO и способствующих образованию зародышей добавок обеспечивает получение хлопьевидного порошка с небольшой кажущейся плотностью и одновременно с пониженной склонностью к усадке при спекании. Пример: в реактор диам. 1 *м* при 580° подают 130 *л/час* жидкого карбонила Ni; кажущаяся плотность получаемого Ni-порошка составляет 0,9 *г/см³*, линейная усадка при спекании в $H_2$ 22% и пористость 78%. Если к потоку карбонила добавлять 15 *л/час* $O_2$ и в реактор вводить 15 *м³* CO, плотность порошка составит 0,88 *г/см³*, усадка 9% и пористость 86%. Л. Херсонская

33109 П. **Очистка карбонила металла. Ямамото, Саго, Исава** [Мицуи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1067, 19.02.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 22, 17360 (англ.)]

Смесь 36,5 *г* $CoCl_2$, 80 *г* 28%-ного $NH_4OH$, 200 *мл* воды, 0,7 *г* 30%-ного $(NH_4)_2S$ и CO под давл. 200 *ат* нагревали в автоклаве 5 час. при 160°. Охлажд. смесь подкисляли и дистиллировали в атмосфере $N_2$ под вакуумом; получали 20 *г* кристаллич. (иглообразной формы) $[Co(CO)_4]_2$, т. пл. 49—51°. Г. Рабинович

33110 П. **Способ изготовления фотопроводящих соединений. Коллинс, Рейнолдс, Стилуэлл** (Process of making photoconductive compounds. Collins Robert J., Reynolds Frederick W., Stilwell George R.) [Bell Telephone Labs, Inc.]. Пат. США 2759861, 21.08.56

Фотопроводящий слой антимонида In наносят на поверхность (П) в вакуумной камере. При вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. производят одновременное испарение эквимолекулярных кол-в Sb и In, нагревая Sb до 1000—1300° (1100°), а In — до 650—800° (725°). Испаряемые металлы осаждаются на П, подогретой до 75—150° (100°). Скорость испарения металлов регулируют так, чтобы в 1 сек. осаждался слой в 50 Å. Образующееся на П соединение отжигают в течение 6 час. при том же вакууме и т-ре (200°) ниже точки плавления полученного соединения для получения гомог. покрытия. Аналогичным путем приготовляют фотосопротивления на основе элементов 3-й (B, Al, Ga, In) и 5-й (N, P, As, Sb) групп периодической системы. Рекомендуют комбинации Ga и Sb, Al и Sb, In и As, Ga и As. Эти соединения имеют структуру типа цинковой обманки. Л. Херсонская

---

**См. также:** Удаление Fe из глин 33209

## УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

33111. **Производство и применение аммиачной воды в качестве азотного удобрения. Ло** (The production and use of ammoniacal liquor as a nitrogenous fertiliser. Law W. W.), Gas J., 1957, 292, № 4922, 363, 367—368. Discuss., 368 (англ.)

Рассматриваются условия произ-ва аммиачной воды (АВ); кол-во АВ, позволяющее при ее использовании как удобрения получать результаты, сходные с результатами, достигаемыми при применении $(NH_4)_2SO_4$; конц-ия и состав АВ; возможности использования АВ в зимнее время; применение АВ в качестве удобрения для луговых трав, зерновых культур

и сахарной свеклы; гербицидные и пестицидные свойства АВ. Г. Рабинович

33112. **Исследования по получению углекислого аммония для применения его в качестве удобрения. I.** Стобецкий, Баранский, Ковальский (Studia nad otrzymywaniem węglanu amonu jako nawozu sztucznego. I. Stobiecki Tadeusz, Barański Andrzej, Kowalski Zygmunt), Chem. stosow., 1957, **1**, № 1, 81—88 (польск.; рез. англ.)

Определены давления процесса диссоциации $NH_4HCO_3$ при 25—58°. Зависимость давления от т-ры выражена ур-нием $\lg P_{мм} = 12{,}6102 - 3230/T$. Исследована также диссоциация технич. $NH_4HCO_3$. При хранении $NH_4HCO_3$ в различных условиях установлено значительное влияние влажности на разложение. Библ. 8 назв. Г. Рабинович

33113. **Эффект Сциларда-Чалмерса при бомбардировке фосфорных удобрений нейтронами.** Шеффер, Людвиг (Szilard-Chalmers-Effekt in Neutronen-bestrahlten Phosphatdüngern. Scheffer F., Ludwieg F.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 14, 396 (нем.)

При бомбардировке Р-удобрений и природного фосфата нейтронами одновременно с ядерной р-цией протекают хим. р-ции, в результате которых радиоактивный $P^{32}$ получается частью в виде фосфата и частью в виде фосфита, гипофосфита и полифосфатов. Е. Бруцкус

33114. **Некоторые вопросы (производства) фосфорных удобрений.** Уэки, Кагаку когё сирё, Chem. Engr's Digest, 1957, **25**, № 4, 139—145 (японск.)

Обзор. Библ. 54 назв.

33115. **К вопросу о применении в качестве удобрения извести, полученной в доменном производстве.** Шафницкий (W sprawie wapna nawozowego pochodzenia hutniczego. Szafnicki Józef), Chemik, 1957, **10**, № 3, 69—71 (польск.)

Рассматривается вопрос о применении доменных шлаков для известкования почвы. Рекомендуется применение «самораспадающихся» шлаков (СШ), не требующих дорогостоящей операции измельчения. СШ образуется при содержании CaO > 42% и медленном охлаждении; при 675° изменяется кристаллич. структура одного из компонентов шлака — ортосиликата $2CaO \cdot SiO_2$, причем объем увеличивается на 10% и масса распадается на частицы размером в несколько μ. Явление это, нежелательное при доменном произ-ве ввиду образования пыли, можно устранить быстрым охлаждением шлака, что способствует образованию стекловидной массы, находящейся в метастабильном состоянии и не содержащей кристаллич. зародышей. Гранулометрич. состав такого СШ (в %): > 0,2 *мм* 22,8, > 0,09 *мм* 27,6, > 0,075 *мм* 8,3, > 0,06 *мм* 8,6, < 0,06 *мм* 32,4. Для уменьшения образования пыли при использовании СШ в качестве удобрения рекомендуется отсев мелочи. СШ наиболее эффективен при размере частиц ⩽ 0,2 *мм*. Его примерный состав (в %): CaO 47, $SiO_2$ 33, $Al_2O_3$ 10,7, MgO 3,6, MnO 2,5, S 2,2, $Fe_2O_3$ 0,36, а также небольшие кол-ва Ti, B, Na, K, Cu и Cr; спектральный анализ показал наличие следов Zn, V, Ni и P. Библ. 6 назв. Е. Бруцкус

---

33116 К. **Агрохимия. Производство и применение удобрений.** Давидеску (Agrochimia. (Pregătirea şi aplicarea îngrăşămintelor. Davidescu D. Bucureşti, Ed. agro-silvică stat, 1956, 896 p., il., 40,40 lei) (рум.)

---

33117 П. **Способ снижения содержания нитрата кальция в известково-аммиачной селитре.** Фольмер, Хауэрвас (Verfahren zur Herabminderung des Calciumnitratgehaltes im Kalkammonsalpeter. Vollmer Wilhelm, Hauerwas Wilhelm) [Gewerkschaft Victor]. Пат. ФРГ 963605, 9.05.57

Для улучшения физ. свойств известково-аммиачной селитры (ИС) содержание в ней $Ca(NO_3)_2$ можно понизить (напр., с 1,3%) на несколько десятых %, добавляя к расплаву $NH_4NO_3$, $NH_4$- или Са-соли к-т, Са-соли которых вступают в обменное разложение с образующимся в ИС $(NH_4)_2CO_3$, напр. $(NH_4)_2SO_4$, $NH_4$-фосфат, $CaSO_4$ или $CaHPO_4$, в кол-ве значительно меньше стехиометрич., считая на $Ca(NO_3)_2$, напр. ~ 0,025% по отношению к конечному продукту (это объясняется, по-видимому, р-цией напр. $(NH_4)_2SO_4$ с $Ca(NO_3)_2$ и последующей р-цией образовавшегося $CaSO_4$ с $(NH_4)_2CO_3$, причем регенерируется $(NH_4)_2SO_4$, и т. д.). Затем к расплаву добавляют измельченный известняк. Можно также перед добавлением солей насытить расплав $NH_3$. Г. Рабинович

33118 П. **Способ получения удобрений, содержащих фосфорную кислоту, калий и азот.** Бюхнер (Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure, Kali und Stickstoff enthaltenden Düngemitteln. Büchner Karl) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 955772, 10.01.57

Природный фосфат разлагают $H_2SO_4$ и (или) $HNO_3$ и к полученной пульпе для осаждения Са в виде сульфата добавляют сингенит (I) ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) или аналогичную смесь сульфатов К и Са; часть I можно заменить $(NH_4)_2SO_4$ (в этом случае в конечном продукте увеличивается содержание N и уменьшается содержание К). Часть полученного осадка Са-сульфата нагревают со смесью KCl и $(NH_4)_2SO_4$ для получения необходимого кол-ва I, причем сублимируется $NH_4Cl$, который перерабатывают известным способом. Остальной Са-сульфат перерабатывают с помощью $NH_3$ в $(NH_4)_2SO_4$; последний возвращают в цикл. Р-р после отделения Са-сульфата, содержащий $KH_2PO_4$, а также $KNO_3$ (при разложении природного фосфата $HNO_3$) и $NH_4NO_3$ (при добавлении к пульпе $(NH_4)_2SO_4$) нейтрализуют аммиаком, выпаривают и получают N-P-K-удобрение. Пример. Смесь 312 *кг* влажного гипса, содержащего 120 *кг* воды, 160 *кг* KCl (95%-ного) и 140 *кг* $(NH_4)_2SO_4$ нагревают при 200—250° и получают 305 *кг* искусств. I, содержащего 1,5% Cl; $NH_4Cl$ сублимируется. I смешивают с суспензией 800 *кг* суперфосфата (содержит 144 *кг* водорастворимой $P_2O_5$) в 1500 *л* воды. Через 15 мин. отделяют р-р от осадка Са-сульфата, нейтрализуют аммиаком, выпаривают и получают 320 *кг* удобрения, содержащего (в %): N 12, $P_2O_5$ 45, $K_2O$ 30. Е. Бруцкус

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

33119 П. **Борат магния, активированный титаном.** Ранби (Titanium activated magnesium borate. Ranby Peter Whitten) [Thorn Electrical Industries Ltd]. Пат. США 2758094, 7.08.56

Новый люминесцентный материал из бората Mg, активированного Ti. Для получения такого продукта тщательно приготовленную смесь (С), содержащую окиси или соединения Mg, Ti и B, нагревают до т-ры ⩾ 1075° (1125—1225°). Исходная С должна содержать в (вес.%): пересчете на окислы: MgO 50—85 (50—70), $TiO_2$ 5—40 (8—30) и $B_2O_3$ 2—27 (10—27) к общему весу С. Перед нагревом С в нее могут быть добавлены в кол-ве 0,2—10 вес.% $MgCl_2$, $BaCl_2$, $BaSO_4$ или $Na_2SO_4$. В качестве исходных продуктов используют MgO, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, $Mg(CH_3COO)_2$, $MgTiO_3$, $Mg(BO_2)_2$, $B_2O_3$ и т. п. Все исходные реактивы должны быть высокой степени чистоты. Л. Херсонская

**33120 П. Люминесцирующие соли фосфорной кислоты. Уэхара, Обуцука, Томисима** [Токио Сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 4313, 24.06.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 18, 13583 (англ.)]

Патентуется люминесцентный состав с основанием, содержащим $(1-x)Sr_2P_2O_7 \cdot xBa_2P_2O_7 \cdot (n-y)SrF_2 \cdot yBaF_2$, где $0 \leqslant x < 1$; $0 \leqslant y \leqslant n$; $n = 0{,}01 - 0{,}1$. При активировании светом Hg-лампы с длиной волны 2537 A состав дает более белую люминесценцию, чем Mg-вольфрамат. Г. Рабинович

**33121 П. Электролюминесцентный материал на основе сульфида цинка. Бьютлер, Пренер** (Electroluminescent zinc sulfide phosphor. Beutler Carolee Crawford, Prener Jerome S.) [General Electric Co.]. Пат. США 2755255, 17.07.56

К порошкообразному ZnS добавляют р-р нитрата Cu, в кол-ве, достаточном, чтобы конц-ия Cu была 0,3 (0,05—1) вес.% и 5 вес.% NaCl. Шихту сушат, тщательно перемешивают и прокаливают при т-ре $\sim 1100°$ ($1000 \sim 1200°$) в атмосфере $N_2$ (или любого инертного газа) в течение 0,5 часа. Люминесцентный материал (ЛМ) промывают кипящей водой для удаления NaCl и затем р-ром KCN (или NaCN) для удаления избытка Cu. После этого ЛМ еще раз промывают водой, сушат и просеивают через сито 200 меш. Вместо NaCl можно применять хлориды или бромиды щел. металлов в кол-ве $\geqslant$ 5 вес.%. Cu можно вводить в виде любого нелетучего соединения, напр. $CuSO_4$ или CuS. ЛМ имеет зеленое или синее свечение в зависимости от конц-ии Cu. ЛМ с зеленым свечением обладает спектральным максимумом люминесценции при $\sim$ 5100A. Б. Гугель

**33122 П. Флуоресцирующий экран. Сандос, Робер** (Ecran actinique fluorescent. Sandoz Maurice, Robert Adrien). Швейц. пат. 314943, 31.08.56

Флуоресцирующий экран (Э), отличается тем, что его флуоресцирующий слой содержит двойной цианоплатинит Ba и Rb; время экспозиции при фотографировании с таким Э сокращается до 0,04—0,01 обычной. К. Герцфельд

**33123 П. Светящиеся составы** (Luminescent materials) [General Electric Co.]. Англ. пат. 731784, 15.06.55

Электролюминесцирующий ZnS приготовляют прокаливанием при 1000—1200° в инертной атмосфере смеси ZnS, соединения Cu (конц-ия Cu 0,05—1%) и плавня, в качестве которого применяют хлориды или бромиды щел. металлов. Пример. К порошкообразному ZnS добавляют в виде р-ров $Cu(NO_3)_2$ 3% (в пересчете на Cu) и NaCl 5%. Шихту сушат, перемешивают и прокаливают ½ часа при 1100° в атмосфере $N_2$. Полученный продукт охлаждают и промывают кипящей водой для удаления плавня и р-ром KCN — для удаления избытка Cu. Вместо $Cu(NO_3)_2$ можно применять $CuSO_4$ или CuS. Б. Гугель

## ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

**33124. Каталитическая дегидратация муравьиной кислоты. Ковалев М. П.**, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 115—117

Через фарфоровую или железную трубку, помещенную в трубчатую электропечь и наполненную слоем в 12—15 *см* силикагеля (I), на который нанесен $P_2O_5$, пропускают при 300° пары HCOOH со скоростью 60 *г/час*, при этом происходит распад HCOOH по схеме: $HCOOH \rightarrow H_2O + CO$. Получают чистый CO без $CO_2$ с выходом 96—98%. Приготовление катализатора: 50—100 *см*³ I промывают слабым р-ром HCl (к-та), водой и высушивают, затем помещают в фарфоровую чашку, заливают 50%-ным р-ром ортофосфорной к-ты, осторожно выпаривают жидкость и прокаливают I при 300°. Я. Данюшевский

**33125. Польский активированный уголь. Мартынек** (Krajowy węgiel aktywny. Martynek Mieczysław), Wiadom. naft., 1957, 3, № 5, 12—13 (польск.)

Проведены сравнительные лабор. и заводские опыты для оценки сорбционных свойств польского активированного угля и венгерского угля марки «Нуксит В. О.». Показано, что польский уголь по физ.-мех. и сорбционным свойствам лучше венгерского; при испытаниях на газолиновом з-де его поглотительная способность оценена на 16% выше. К. Заремба

---

**33126 П. Способ получения платинового катализатора на твердом носителе** (Fremgangsmåde til fremstilling af en katalysator, der indeholder platin og en fast baerer) [Universal Oil Products Co.]. Дат. пат. 82547, 17.12.56

Носитель пропитывают р-ром $H_2[PtCl_6]$ (I) и алкиленполиамина с pH$\sim$5—10 (8—10), а сам носитель получают дегидратацией гидроокисей Al, Zr, Th и Zn или гидроокислов Si и Mg с обжигом при 540—700°. Пропитанный носитель сушат при 95—260°, кальцинируют при 260—540° (<595°) и восстанавливают обжигом в токе $H_2$ при 250—540°. Пример. К свежеосажденной $Al(OH)_3$ прибавляют 0,3% HF-к-ты (считая на сухой $Al_2O_3$), сушат 8—10 час при 170° до влажности 30%. добавляют стеариновую к-ту (II), таблетируют, кальцинируют 6 час. при 500° для удаления II и еще 3 часа при 650°. Таблетки пропитывают в 30%-ном водн. р-ре этилендиамина, смешанном с 10 *мл* 1%-ного р-ра I (смесь имеет pH$\sim$9). Степень пропитки регулируют так, чтобы катализатор содержал 0,3% вес Pt: сушат 3 час. при 110° и кальцинируют 3 часа при 500°. К. Герцфельд

**33127 П. Получение зернистой активированной окиси алюминия. Кувата, Сугахара, Накадзава.** Японск. пат. 7875, 28.10.55

Водный р-р основных водорастворимых солей Al, имеющих состав $Al_2O_3 \cdot XSO_3$ ($X = 1{,}8 - 0{,}8$), подогревают до 40—100°. В результате золь, содержащийся в р-ре, вначале переходит в гель, а затем в твердое состояние. При стоянии на воздухе такой гель вновь переходит в колл. состояние. Для придания устойчивости гель выдерживают некоторое время в воде или горячей ванне. При этом происходит гидролиз, в результате которого $SO_4^{2-}$ из геля удаляется и остается устойчивый основной $Al_2O_3 \cdot XSO_3$ в виде зерен. Затем эти зерна сразу же (не подвергая сушке) обрабатывают разб. водн. р-ром $NH_4OH$ в течение 2 час. при 50°. При этом образуется зернистый пористый продукт, который промывают водой, просушивают, прокаливают в течение 2 час. при 500° и получают зернистый активированный $Al_2O_3$ с высокой степенью активности, применяемый в качестве катализатора и для обезвоживания. В. Зломанов

---

**См. также:** Катализатор для переработки углеводородов 33889. Регенерация катализаторов, применяемых при крекинге, реформинге и обессеривании углеводородного сырья 33891. Приготовление носителей и катализаторов реформина 33892. Регенерация псевдоожиженного катализатора 33894. Приготовление окиснованадиевого катализатора 33905

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

33128. **Электрохимическая промышленность и электроэнергия в Японии. Ока,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 375—376 (японск.)

33129. **Гидроэлектростанции в Квебеке, Канада. Массю** (Hydroelectric power in Quebec and the Atlantic provinces. Massue Huet), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 8, 531—536 (англ.)

33130. **Обзор развития электрохимических источников тока. Кубеш** (Přehled světového pokroku v oboru elektrochemiských zdrojů. Kubeš Jaroslav), Slaboproudý obzor, 1957, 18, № 10, 733—735 (чешск.; рез. русск., англ., франц.)

Рассмотрено историч. развитие конструкций гальванич. элементов и аккумуляторов, а также батарей, основанных на использовании явления Сеебека и солнечных батарей с полупроводниками.

Из резюме автора

33131. **Влияние некоторых присадок на пассивацию цинкового анода и работу щелочно-цинковых элементов. Флёров В. Н.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1326—1330

Изучено влияние т-ры и присадок LiOH и $SiO_2$ на процесс пассивации Zn в элементах воздушной деполяризации системы Zn — CuO. Описывается предполагаемый механизм старения Zn-электрода, который заключается в переходе $Zn(OH)_2$ в плотный осадок ZnO. Повышение т-ры ускоряет процесс, хотя при этом усиливается диффузия в слое $Zn(OH)_2$. Скорость старения зависит от того, какой из процессов превалирует. Присадки LiOH и $SiO_2$, особенно последняя, влияют на пассивацию вследствие хемосорбции в оболочку мицелл гидроокиси анодной пассивирующей пленки, задерживая переход ее в ZnO. При высоких *D* и низких т-рах влияние присадок становится менее заметным. Присадки также замедляют выпадение осадка гидроокиси цинка из электролита. Применение присадок LiOH и $SiO_2$ позволяет увеличить емкость элементов на 25—100%.

Б. Герчиков

33132. **Изучение электролитов сухих гальванических элементов. Часть 8. Механизм образования аммиакатов цинка. Такахаси, Сасаки,** Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 2, 58—63, E 13 (японск.; рез. англ.)

Для выяснения механизма образования $Zn(NH_3)_2Cl_2$ (I) при разряде сухих гальванич. элементов типа Лекланше измерялись при 25° константы образования I в водн. р-ре $NH_4Cl$ (II) при разных конц-иях последнего (в вес. %): 10, 15, 20 и 25. Кол-во добавляемого $ZnCl_2$ составляло $5 \cdot 10^{-4}$ *M* на 25 *см*³ р-ра. Получены кривые распределения моно-, ди-, три- и тетраамминакатов в р-рах II разной конц-ии после добавления $NH_4OH$. Установлено, что образование аммиакатов происходит труднее в конц. р-рах **II.** Объясняют это тем, что в водн. р-рах **II** ион $Zn^{2+}$ находится в виде комплекса с $Cl^-$, а в более конц. р-рах координационное число значительно превышает 2. Вычислены изменения свободной энергии р-ции образования аммиакатов при разных условиях, а также значение теплового эффекта р-ции: $[Zn(H_2O)_4]^{2-} + 4Cl^- = [ZnCl_4]^{2-} + 4H_2O$, равное $\sim 7$ *ккал.* Изучение спектрального поглощения при введении $NH_3$ в смесь водн. р-ров II и $ZnCl_2$ показывает, что координационно связанный ион Cl замещается $NH_3$. Из результатов работы следует, что электролит, содержащий сравнительно большое кол-во $ZnCl_2$, должен обусловить большую разрядную емкость элемента. Часть 7 см. РЖХим, 1958, 5266.

Из резюме авторов

33133. **Простейший способ изготовления и хранения полуэлемента. Эйкер** (A simplified method for making and maintaining half-cells. Aker Lewis P.), Corrosion, 1957, 13, № 9, 122 (англ.)

Предложен простой способ изготовления медносульфатного полуэлемента, предназначенного для техн. целей. Полуэлемент состоит из пластмассовой короткой трубки, закрытой снизу деревянной пробкой, и заполнен насыщ. р-ром и твердыми кристаллами $CuSO_4$. Электродом служит отрезок Cu-проволоки, предварительно протравленной $HNO_3$. Полуэлемент защищен от действия света.

А. Шаталов

33134. **Сжижение хлора посредством глубокого охлаждения. Нормбергер, Кубли** (Chlorverflüssigung durch Tiefkühlung. Nürmberger K., Kubli H.), Escher Wyss Mitt., 1956, 29, № 3, 20—23 (нем.)

33135. **Электролитическое обезжиривание и его электрохимический механизм. Куаттроне** (La sgrassatura elettrolitica ed il suo meccanismo elettrochimico. Quattrone C.), Galvanotecnica, 1957, 8, № 7, 172—178 (итал.)

Рассматривается механизм электрохим. обезжиривания (ЭО) черных и цветных металлов. Приводится рецептура и режимы ЭО для бронзы, латуни, Zn-Al-сплавов. Приведены описания конструкций ванн, неполадки, их причины и способы устранения, способы определения поверхностного натяжения р-ров для ЭО, методика определения общего содержания щелочи в р-ре. Описан процесс ЭО с одновременным осаждением слоя Cu.

Я. Лапин

33136. **Оптимальные условия электролитического полирования и некоторые современные достижения в изыскании новых типов ванн. Эпельбуан** (Contrôle des conditions optima de polissage électrolytique et quelques récents progrès dans la recherche de nouveaux types de bains. Epelboin I.), Galvano, 1956, 25, № 239, 28—29. Métaux (corros.— inds.), 1956, 31, № 376, 475—482 (франц.)

Рассмотрен способ изучения структуры металла при помощи электролитич. полирования без последующего травления металла, осуществляемый в ваннах на основе ионов $ClO_4$ (перхлорная к-та и перхлораты), а также метод нахождения оптимальных условий полирования и определения качества полировки без извлечения образцов из ванны и их обследования в процессе полирования. Оптимальные условия полирования соответствуют максим. значению модуля *Z* (соответствующего максим. R) при заданном напряжении. Различные режимы ванн на основе ионов $ClO_4$ и $H_3PO_4$. Оптимальное значение частоты при напряжении 1,4 *b* для $H_3PO_4$ лежит между десятками *гц* и несколькими *кгц*, для перхлоратов этот диапазон значительно шире и лежит между несколькими *кгц* и несколькими сотнями *кгц*.

В. Лукинская

33137. **Применение интерферирующего контраста к изучению электрополировки поверхности. Жакке** (Application du contraste interférentiel à l'étude des surfaces polies électrolytiquement. Jacquet Pierre A.), Rev. métallurgie, 1957, 54, № 9, 663—688. Discuss., 688 (франц.)

Показано применение метода интерферирующего контраста (ИК) к изучению структуры электрополированной поверхности, в частности для оценки влияния различных факторов электролиза на качество электрополировки (Э) Cu и латуни в р-рах $H_3PO_4$ (продолжительность Э, конц-ия р-ра, напряжение на электродах). Изучено влияние пластич. деформации поверхности на качество электрополированной поверх-

ности Cu и латуни при различных условиях Э. Показано, что наилучшее качество Э для отожженной Cu получается при напряжении между 1,80 и 1,90 *в* (точное значение зависит от т-ры, конц-ии $H_3PO_4$ и Cu в р-ре), при котором различие в скорости растворения поверхностных зерен различных кристаллографич. ориентаций уменьшается до минимума. Описано изменение структуры поверхности при изменении напряжения больше или меньше оптимальных условий. Отмечается, что наилучшее состояние поверхности Cu получается не в конце площадки тока, а при напряжении < на 0,10—0,15 *в*. В противоположность Cu латунь хорошо полируется в области напряжений от стадии колебаний до окончания площадки тока. Высказывается мнение, что анодное сглаживание не имеет прямой связи с макроскопич. анодным слоем и в бо́льшей мере регулируется хим. явлениями, чем физ. Отмечается, что скорость анодного растворения в оптимальных условиях Э неравномерна по поверхности, зависит от атомной конфигурации, но различие в скоростях очень небольшое, что и отличает главным образом процесс Э от хим. растворения и обычного анодного. Метод ИК рекомендуется для контроля состояния поверхности, в частности после Э перед исследованием методом электронной дифракции, как более точно вскрывающей различие в состоянии поверхности, не обнаруживаемое обычным оптич. методом, а также для микрографич. исследований. Показана применимость метода для исследования следов неоднородности хим. природы в сплавах (на примере Ni-Cr), позволяющего вскрыть некоторое разложение основы при термообработке, не обнаруживаемое нормальным оптич. микроскопом и наблюдаемое раньше лишь посредством электронного микроскопа. Метод ИК прост по конструкции и эксплуатации и позволяет вскрыть профиль поверхности порядка 20 A (на поверхности, шероховатость которой очень мала, меньше доли микрона). Библ. 26 назв. З. Соловьёва

33138. **Применение электролитической полировки в промышленности. IV. Окончательная отделка буравов. Танигути, Васио** (Taniguchi Kiyomi, Washio Kanichi), Сэймицу кикай, J. Soc. Precis. Mech. Japan, 1957, **23**, № 1, 23—27 (японск.; рез. англ.)

Применение электролитич. полировки для отделки столярных буравов позволяет не только избавиться от связанных с другими методами отделки недостатков (деформация лезвия спирали, образование окалины, окрашивание лезвия), но и увеличивает антикоррозионные свойства и остроту лезвия. Описана установка для полировки, приведены эксперим. данные и экономич. показатели. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 8651. Из резюме авторов

33139. **Влияние ионов некоторых электролитов на процесс анодирования алюминия. Филимонович К. М., Лыков Е. П., Полякова Л. А., Буртная Н. Ф.**, Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, **20**, 140—148

Исследовалось влияние катионов Cu, Fe, Mg, Zn, Ni, Mn, Cr на процесс анодирования Al в 20—40%-ном р-ре $H_2SO_4$. Анодирование осуществлялось при $D_a$-1,5 *а/дм²* в течение 40 мин. Вышеуказанные катионы вводили в р-р в виде сульфатов. О влиянии конц-ии катионов на процесс анодирования судили по величине изменения веса анодированных образцов и по коррозионной стойкости в 3%-ном р-ре NaCl. Установлено, что конц-ия ионов Cu в электролите не должна превышать 0,025 вес. %. Дальнейшее повышение конц-ии Cu обусловливает появление красного или черного стирающегося налета и снижение коррозионной стойкости анодированного Al. Постепенное накопление в электролите ионов Zn, Ni, Mg и Fe не влияет на качество оксидной пленки. П. Щиголев

33140. **Новые методы обработки поверхности алюминия** (Neue Verfahren der Oberflächenbehandlung des Aluminiums. —), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 5, № 6, 220—222, 264—267 (нем.)

Рассматриваются вопросы механич. обработки, шлифовки, полировки и хим. оксидирования Al-, Al-Mg- и Al-Mn-сплавов в р-рах состава (в *г/л*): $Na_2SO_3$50 + $Na_2CrO_4$15; $Na_2CO_3$65 + $Na_2Cr_2O_7$15, т-ра 95—100°, время 5—15 мин. Уплотняют пленки обработкой в 1—3%-ном р-ре $Na_2SiO_3$ при 90° в течение 5—15 мин. Приведены рецепты и условия для хим. окраски сплавов в черный, коричневый, красный и другие цвета. В. Зиновьев

33141. **Исследование вторичной структуры анодных пленок на алюминии методом окрашивания. II. Кинетика окрашивания. Скуликидис, Папатанасиу, Марангосис** (Untersuchung der Sekundärstruktur von anodischen Deckschichten auf Aluminium durch Farbstoffaufnahmen. II. Kinetik der Färbung. Skulikidis Th., Papathanasiu Ch., Marangosis J.), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 1, 54—60 (нем.)

Исследовалась кинетика окрашивания окисных пленок на алюминии в зависимости от т-ры красильной ванны и $D_a$ (сообщение I см. РЖХим, 1957, 69374). Анодирование Al осуществлялось в 15%-ном р-ре $H_2SO_4$ при 30°, напряжении 14,5 *в* в течение 15 мин. Для окрашивания анодных пленок применялся 0,35%-ный р-р красителя «Oroxanal RL». Зависимость кол-ва поглощенного красителя ($x$) в обоих слоях ($x_1 - Al_2O_3$ и $x - Al_2O_3$) от времени крашения ($t_a$) подчиняется параболич. закону: $x^2 = K'' \cdot t_a$. Применимость этого ур-ния указывает на образование хим. соединения между красителем и $Al_2O_3$. Константа скорости для слоя $x_1 - Al_2O_3$ пропорциональна $D_a$; для слоя $x_2 - Al_2O_3$ этой зависимости нет. Для различных т-р красильной ванны сохраняется указанная зависимость, но константа скорости ($K''$) увеличивается с повышением т-ры. На кривой зависимости константы скорости от $D$ наблюдается перелом, соответствующий прохождению кол-ва электричества, равного 8600 *кул/дм²*. Это указывает на изменение свойств обоих слоев. Вновь было подтверждено, что лежащий на основном слое слой $x_1 - Al_2O_3$ является пористым и поэтому скорость поглощения красителя зависит от его общей поверхности, т. е. его толщины и, следовательно, и от $D_a$. В противоположность этому следующий за ним слой $x_2 - Al_2O_3$ менее пористый, вследствие чего скорость поглощения красителя не зависит от его толщины и от $D_a$. Применимость ур-ния Аррениуса для обоих слоев позволяет также определить энергию активации процесса окрашивания, скорость которого определяется не только скоростью диффузии, но и скоростью хим. р-ции между красителем и в-вом пленки. П. Щиголев

33142. **Материалы, применяемые в радио и электронной технике. 5. Электроосаждение металлов.**— (Materials used in radio and electronic engineering. 5. The electrodeposition of metals. —), J. Brit. Instn Radio Engrs, 1957, 17, № 1, 35—47 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 72897. И. Ерусалимчик

33143. **Серебрение в нецианистых электролитах. Баташев К. П., Китайчик Б. Г.**, Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 239—248

Исследовались условия, обеспечивающие получение серебряных покрытий хорошего качества в йодистых р-рах. Установленная зависимость между величиной катодного потенциала и временем электролиза позволяет судить об окончании процесса полного осаждения по скачку потенциала катода от —0,23 до 0,34 в.

Методом поляризационных кривых установлено, что с повышением т-ры от 20 до 50° равновесный потенциал катода изменяется от —0,169 до —0,159 *в*, а предельная $D$ возрастает от 0,94 до 1,1 *а/дм²* соответственно. Перемешивание электролита резко снижает величину поляризации. Присутствие желатины сдвигает потенциал катода в более положительную сторону и несколько понижает предельную $D$. Рекомендуются следующие электролиты (состав в *г/л*) и режимы: 1. AgCl 27; KJ 400; желатина 1—2; т-ра 25°; $D_к = 0,1—0,2$ *а/дм²*. 2. AgCl 60; KJ 450; желатина 1—2; т-ра 60°; $D_к = 2,5—3,0$ *а/дм²*. По качеству и структуре осадки Ag, полученные из йодистого р-ра, не отличаются от осадков, полученных из цианистых электролитов. РС электролита, определенная по методу Харинка и Блюма (при $K = 5$), оказалась равной 30%. Н. Михайлов

**33144. Применение сегрегации для очистки электролита. Петропавлова З. В.,** Бюл. цветн. металлургии, 1957, № 9, 16—19

При электролитич. рафинировании Cu примесь Ni в кол-ве ~85% переходит в р-р. С увеличением конц-ии $NiSO_4$ повышается сопротивление электролита и расход электроэнергии, ухудшается качество осадка и его состав. Для удаления $NiSO_4$ раньше часть электролита (50—55 *м³*) подвергали электролизу с нерастворимыми анодами, содержание Cu при этом падало от 27,5 до 2—2,5 *г/л*. Р-р упаривался и отправлялся на кристаллизацию. Катодная Cu при этом не являлась товарной. Использование метода сегрегации — явление расслоения электролита по уд. весу на богатые и бедные Cu слои — позволило снизить потери Cu на 27—34 *т* в месяц (в пересчете на $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), сократить продолжительность цикла обезмеживания с 2 до 12 час. и понизить конц-ию $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ в электролите. Содержание $CuSO_4$ в верхнем слое составляет в среднем 65,08 *г/л*, а в нижнем 117,7 *г/л*. 25—28 *м³* электролита в сутки отбирается из верхней части ванны (через порог) и отправляется на обезмеживание. Состав р-ра до обезмеживания (в *г/л*): $H_2SO_4$ 150,5; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 65,31; после обезмеживания: $H_2SO_4$ 173; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 8,3; содержание $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ во всех слоях ванны примерно одинаковое — около 75 *г/л*. Применение метода сегрегации позволило снизить содержание $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в р-ре, так как с уменьшением содержания Cu объем передаваемых на обезмеживание р-ров мог быть увеличен без ущерба для основного электролиза. Н. Михайлов

**33145. Медные покрытия, нанесенные контактным способом. Уэйн** (Copper films by galvanic techniques. Wein Samuel), Glass Ind., 1957, 38, № 7, 383, 402 (англ.)

Обзор. Библ. 11 назв. А. Рейхштадт

**33146. Производство раствора сернокислого марганца, пригодного для электролиза, из шлама промывной фабрики в Уркуте. Хорват** (Production of manganous sulphate solution fit for electrolysis from Urkút washery slimes. Horváth Z.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1957, 18, № 3-4, 209—230 (англ.; рез. нем., франц., русск.)

Предложена технология получения сернокислого электролита, пригодного для электролитич. получения Mn. Основными операциями технологич. процесса являются: а) восстановление руды в потоке газа при 400—500° в течение 1 часа; б) охлаждение в восстановительной атмосфере; в) выщелачивание при нормальной т-ре возвратным р-ром после электролиза Mn состава (в *г/л*): $(NH_4)_2SO_4$ 200, своб. $H_2SO_4$ 60, $MnSO_4$ — небольшое кол-во. В зависимости от условий выщелачивания выход Mn составлял 93,33 или 94,04%. В. Левинсон

**33147. Совместное влияние примеси марганца с железом, кобальтом и сурьмой в растворах при электролитическом осаждении цинка. Журин А. И., Пюнненен С. П.,** Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 168, 204—211

Исследовалось как отдельное, так и совместное влияние примесей Mn, Fe, Co и Sb на ВТ при электролитич. рафинировании цинка. Во всех опытах $D_к$ = = 500 *а/м²*, т-ра 30°, исходная конц-ия $ZnSO_4$ 110 *г/л*. Mn вводили в виде $MnSO_4$, Fe — в виде $FeSO_4$, Co — в виде $CoSO_4$, Sb — в виде $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2H_2O$. Установлено, что понижение ВТ при добавке Mn наступает вследствие окисления и восстановления ионов Mn у электродов. С применением диафрагмы увеличение конц-ии Mn до 20 *г/л* в католите не влияет на ВТ. Железо вызывает понижение ВТ за счет окислительно-восстановительной р-ции и осаждения на катоде с Zn. При совместном присутствии Mn и Fe происходит ослабление их влияния за счет взаимного окисления-восстановления. Действие Mn-Co, Mn-Sb и Co-Sb более резко снижает ВТ, чем следовало ожидать, исходя из предположения о их независимом действии. Добавка 50 *мг/л* желатины приводит к сильному ослаблению действия примесей, в особенности Co и Sb, выделяющихся на катоде вместе с Zn и ухудшающих структуру осадка. Опыты с диафрагмой показали, что в нейтр. электролите ВТ Zn остается высоким в присутствии значительных кол-в примесей. Н. Михайлов

**33148. Нанесение электролитических покрытий на литые цинковые изделия. Часть II. Хорвик** (The electroplating of zinc die castings. Part 2. Horvick Ernest), Metal. Prod. Manufact., 1957, 14, № 5, 59—61 (англ.)

Описан способ осаждения Ni и Cu-покрытий на поверхность литых Zn-изделий и влияние различных компонентов электролита и режима электролиза на качество и сцепляемость покрытия. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 25790. З. Соловьева

**33149. Блестящее никелирование. Моргарт Р. М.,** Уч. зап. Черновицк. ун-т, 1956, 20, 45—58

Изучены режимы работы и качество получаемых осадков для трех электролитов блестящего никелирования, рекомендуемых в литературе. Электролит 1 (состав в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 200; KCl 10; $H_3BO_3$ 30; KF 6; 2,6—2,7 $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ 6; pH = 5,0—6,0; т-ра 20—40°; $D_к = 1—4$ *а/дм²*. Блеск осадков падает с увеличением толщины покрытий, и начиная с 15 μ осадки приобретают довольно большую хрупкость. Добавка 6 *г/л* нафталиндисульфокислоты (оптимальная конц-ия) увеличивают поляризацию на 100 *мв*. Электролит 2: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 140; $H_3BO_3$ 15; NaCl 5; NaF 1,5; $SC(NH_2)_2$ 0,15. Добавка тиомочевины > 0,2 *г/л* вредна, так как она увеличивает хрупкость осадка. Блеск мало меняется с увеличением толщины слоя. При конц-ии тиомочевины 0,15 *г/л* поляризация увеличивается на 120 *мв*. Электролит 3: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 240; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 45; $H_3BO_3$ 30; $(NH_4)_2SO_4$ 2,5; $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 15; HCOONa 35; $CH_2O$ (40%) 2,5; $D_к = 3—8$ *а/дм²*; т-ра 50—70°. Осадки содержат 16—18% Co. Поляризация при pH = 5,5 и т-ре 60° (осадки неблестящие) мало отличается от поляризации при pH = 3,8 и т-ре 60°. Блестящие осадки получаются в интервале pH = 3,6—4,0. Н. Михайлов

**33150. Интенсификация процесса электролитического рафинирования никеля. Розов В. Н.,** Материалы Совещания по вопр. интенсифик. и усоверш. добычи и технол. переработки медно-никелевых и никелевых руд. 1956 г., М., Профиздат, 1957, 184—195

**33151. Получение особо чистого катодного никеля. Ротинян А. Л., Хейфец В. Л.,** Материалы Совещания по вопр. интенсифик. и усоверш. добычи

и технол. переработки медно-никелевых и никелевых руд. 1956 г. М., Профиздат, 1957, 195—203

33152. **Электролиз кобальта (Опыт промышленной установки). Парамонов Л. И.,** Бюл. Центр. ин-та информ. М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, № 3, 27—30

33153. **Исследование водорода в хромированной стали масс-спектрометром. Леви, Консолацио** (Mass spectrometric examination of hydrogen in chromium-plated steel. Levy Charles, Consolazio George A.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 11, 624—627 (англ.)

Изучено удаление $H_2$ из стальных (СО) и хромированных стальных (ХО) образцов масс-спектрометрич. методом в интервале т-р 100—800° во времени. Показано, что при каждой т-ре кол-во выделяющегося $H_2$ асимптотически приближается к пределу, но полного выделения $H_2$ не происходит (даже при 20-часовом нагревании образцов при 800°). При 350° кол-во $H_2$, выделяющегося из ХО, в несколько раз больше, чем из СО. Основная часть $H_2$ при 350° выделяется через 80 мин. после начала нагревания. Ниже 350° $H_2$ выделяется исключительно из ХО, а выше 490° $H_2$ выделяется главным образом из стали. При 550° скорость выделения $H_2$ практически одинакова для СО и ХО. Слой Cr толщиной 0,0076 *мм* не влияет на скорость диффузии $H_2$ из стали в этом интервале т-р.

З. Соловьева

33154. **Исследование электрохимического поведения олова. II. Растворы, содержащие ион фтора. Берточчи, Серравалле** (Ricerche sul comportamento elettrochimico dello stagno. Nota II. Soluzioni contenenti fluoroioni. Bertocci U., Serravalle G.), Mettalurgia ital., 1957, **49**, № 2, 95—98 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изучалась кинетика поведения Sn — анодный и катодный процессы. Исследовались фтористоводородные и хлористоводородные р-ры в отношении образования комплексных соединений F, влияния конц-ии комплексообразователя, кислотности и т-ры электролита. Было подтверждено нормальное электрохим. поведение Sn в р-рах, содержащих комплексы, в присутствии ионов F. Анодное перенапряжение р-ра и катодное перенапряжение имеют порядок нескольких десятков *мв* при $D = 220$ *а/м²*. Добавка небольших кол-в HCl к р-рам с большой конц-ией комплексов, хотя и не изменяет значения потенциала электрода, однако вводит некоторые отличия по сравнению с нейтр. р-ром и, в особенности, с р-рами, содержащими HF и $HF_2$. В р-рах, содержащих только HF в отсутствие $Cl^-$, значения перенапряжения низки и имеют склонность к увеличению с уменьшением кислотности. Часть I см. РЖХим, 1957, 45177.

Я. Лацин

33155. **Электроосаждение из сульфаматных растворов. Часть II. Цинк. Сатхьянараяна. Рама Чар** (Electro-deposition from sulphamate solutions. Part II — Zinc. Sathyanarayana S., Rama Char T. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **A16**, № 2, 86—90 (англ.)

Сульфамат Zn готовился таким же путем, что и сульфамат Ni (РЖХим, 1957, 64026). Буферные свойства 1 н. р-ра сульфамата цинка невелики, но резко увеличиваются при добавке 0,1 *M* $Al_2(SO_4)_3$ в интервале pH 3,5—4. Потенциал разложения 1—2 н. р-ра сульфамата цинка 2,4—2,6 *в*, напряжение на ванне 0,5—1,5 *в*. Осадки Zn имеют белый или желтовато-белый цвет и хорошее сцепление с основой. В качестве блескообразователей употребляют декстрин, β-нафтол и их смесь. $BT_k = 100\%$; $BT_a = 100\%$. PC исключительно хороша. Оптимальные условия: состав р-ра (в *г/л*): сульфамат Zn 250 (~ 1 *M*); $Al(SO_4)_3$ 35; декстрин 0,05; β-нафтол (р-р в спирте) 0,1. $D_k$ = = 1—6 *а/дм²*; pH 2,2—2,8; т-ра 25—30°. Описаны методы анализа и корректировки электролита.

М. Мельникова

33156. **Электролитическая ячейка. Хадсуэлл, Уилкинсон, Уолдрон** (A useful electrolytic cell. Hudswell F., Wilkinson K. L., Waldron J. C. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R 779, 6 pp., 6 pp. ill.) (англ.)

Описана конструкция электролитич. ячейки для получения радиоактивного осадка на определенной поверхности с одной или двух сторон пластины или фольги. Катодный диск находится в вертикальном положении, что уменьшает прилипание к нему рыхлых частиц. Перемешивание электролита осуществляется посредством вращения Pt-анодов с двух сторон катода. Конструкция ячейки позволяет до выключения тока переместить обедненный активностью электролит в боковую камеру, а затем производить демонтирование. Ячейка позволяет получать осадки большой активности (> 1 *кюри/см²*) из объема 3—5 *мл*. Ячейка удобна для получения α-излучателей и дает очень небольшое загрязнение (< 100 имп/сек после 20 операций).

З. Соловьева

33157. **Методика приготовления эталонов толщины гальванических осадков. Баташев К. П., Макаренко Н. В.,** Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 232—238

Разработан струйно-электрометрич. метод измерения толщины металлопокрытий. Покрытие растворяется одним из обычно применяемых в струйном методе р-ров. Момент окончания растворения фиксируется по отклонению стрелки гальванометра (микроамперметра) в результате изменения обратной э. д. с. при быстрой смене одного электрода другим. Для снятия Cu-слоя с железа применяли р-р состава: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 150 *г/л* и 150 *мл* HCl, уд. в 1,17. Ограничение площади образца, соприкасающейся с рабочим р-ром, осуществляется с помощью спец. приспособления. Способ позволяет повысить точность измерений до 2,5% (погрешность струйно-периодич. способа достигает 10%). Сконструирована ванна для получения равномерных покрытий на вращающемся катоде. Экранирующий катод неподвижен, катод-образец вращается со скоростью 5 об/сек. Состав электролита (в *г/л*): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 200; $H_2SO_4$ 50; т-ра 18°; $D_k$ = = 2 *а/дм²*. Толщина осадка Cu составляла 5—20 μ. Равномерность распределения металла 97%, т. е. при толщине 10—20 μ расхождение между толщинами в отдельных точках составляет не более 0,3—0,5 μ.

Н. Михайлов

33158. **Определение толщины гальванических покрытий за исключением хромовых. Мюнстер** (Determinazione dello spessore dei rivastimenti galvanici ad esclusione di quelli di cromo. Münster Heribert), Lab. scient., 1957, 5, № 2, 31—46 (итал.)

Описан струйный метод определения толщины гальванич. покрытий.

Я. Лацин

33159. **Измерение толщины металлических покрытий, полученных методом распыления. Мансфорд** (Measuring the thickness of sprayed metal coatings. Mansford R. E.), Electroplat. and Metal Finich., 1957, 10, № 7, 208—212 220 (англ.)

Описано несколько типов толщемеров, принцип действия которых основан на использовании магнитных свойств металлов.

И. Ерусалимчик

33160. **Изготовление граммофонных пластинок с использованием химических методов нанесения меди и никеля. Мията,** Хосо гидзюцу, Broadcast. Engng, 1956, 9, № 11, 27—30 (японск.)

33161. **Автоматизация процесса нанесения гальванических покрытий. Хох** (Automatische Galvanisierung. Hoch Alois), Ind.-Anz., 1957, 79, № 94, 1471—1473 (нем.)

Описано автоматич. оборудование в гальванич. цехах. Приведены типы автоматов: прямолинейные, овальные, карусельные и их назначение. К. Ж. И.

33162. **Выход по току и механизм потерь металла при электролитическом получении магния. Стрелец Х. Л.**, Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 471—487

Изучено влияние на $ВТ_к$ плотности тока, межэлектродного расстояния, рабочей высоты электродов, состава электролита и его физ.-хим. свойств применительно к конструкции современных электролизеров для получения магния. Сформулирован механизм потерь магния, которые часто определяются скоростью растворения на катоде и переноса растворенного металла через прикатодный диффузионный слой и циркулирующий поток электролита к аноду, где он соединяется с хлором, но главным образом потери обусловлены растворением с поверхности отдельных шариков металла, циркулирующих с электролитом, и взаимодействием растворенного с этой поверхности магния с анодным газом. Имеет место также непосредственное взаимодействие циркулирующих в электролите мелких шариков магния с анодными газами. Приведенный механизм позволяет удовлетворительно объяснять влияние различных факторов на ВТ и факты, наблюдающиеся в практике промышленного электролиза. Библ. 16 назв. В. Зиновьев

33163. **Влияние температуры на выход по току при электролизе хлористого магния. Стрелец Х. Л.**, Тр. Всес. алюмин.-магн. института, 1957, № 39, 488—491

Изучено влияние т-ры в области 680—800° на $ВТ_к$ в полузаводской ванне, представляющей модель ячейки современной магниевой ванны с размерами, равными размерам ячейки промышленных ванн. Электролит (в вес.%): $MgCl_2$ 10, $CaCl_2$ 20, KCl 35, NaCl 35, $D = 0{,}5$ *а/см²*, высота электродов 800 *мм*, расстояние между электродами 80 *мм*. Зависимость ВТ от т-ры выражается следующим эмпирич. ур-нием: ВТ = 88—–0,083 (t° — 680°). Полученные данные согласуются с данными промышленной практики. В. Зиновьев

33164. **Развитие технологии электролиза алюминия. Никифоров В. П.**, Бюл. цветн. металлургии, 1957, № 8, 43—49

Приводится анализ работы Уральского, Волховского, Днепровского и др. алюминиевых з-дов за 1946—1956 гг. Показано, что непрерывный рост производительности электролизеров и снижение расхода электроэнергии достигнуто за счет следующих мероприятий. 1. Увеличения $D_а$ от 0,695 до 0,863 *а/см²*. 2. Понижения криолитного отношения $NaF/AlF_3$ от 3,0 в 1949 г. до 2,42 в 1956 г. Добавки в электролит до 5,47% $CaF_2$ и 7% $AlF_3$. 3. Увеличения уровней металла в ванне от 19,4 до 25,8 *см*. 4. Снижение греющего напряжения путем уменьшения междуэлектродного расстояния. 5. Снижения частоты анодных эффектов, постоянства электрич. режима и других параметров технологич. процесса. Б. Лепинских

33165. **Электролитический титан. Дин** (Electrolytic titanium. Dean R. S.), Metal Ind., 1957, 90, № 9, 165—167 (англ.)

Описан процесс электролитич. рафинирования Ti в расплавленных солях. В частности, описано изменение потенциала анода из сплава Ti с $O_2$ и скорость его растворения в зависимости от состава сплава, электролита и т-ры. Рассматривается также приготовление электролитов и анодов для процесса рафинирования (из руд). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 15166. З. Соловьева

33166. **Электрохимический завод в Сен-Обане (Нижние Альпы). Севен** (L'usine électrochimique de Saint — Auban (Basses — Alpes). Sevin R.), J. four électr. et inds électrochim., 1957, 66, № 2, 49—54 (франц.)

Описана технология получения и приведены схема, фотографии установки и характеристики оборудования, применяемого для получения $CaC_2$ и ацетилена на з-де. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 72203. Я. Матлис

---

**33167 К. Основы гальваностегии. Ч. 2. Изд. 3-е, переработ. и доп. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т.** М., Металлургиздат, 1957, 647 стр., илл. 20 р. 75 к.

**33168 К. Гальванотехника. Гальваническое облагораживание металлов и гальванопластика. Изд. 14-е, полностью переработ.** Ред. **Краузе** (Galvanotechnik. Galvan. Metallveredlung und Galvanoplastik. 14. vollst. neu bearb. Aufl. Krause Hugo. Schwäbisch-Gmünd, H. Krause, 1957, VII, 355 S., ill., 12.40 DM) **(нем.)**

**33169 К. Руководство для гальванотехника. Практический учебник для профессионально-технических школ и для производственного персонала. Бильфингер** (Leitfaden für Galvaniseure. Das prakt. Lehrbuch f. Fachschule, Berufsschule, Werkstatt und Betrieb. Bilfinger Robert. Leipzig, Fachbuchverl., 1957, 426 S., 17 DM) (нем.)

**33170 К. Химия в гальваностегии, особенно с точки зрения корректировки и исследования электролитических ванн. Изд. 2-е, перераб. и доп. Энгелленде р** (Chemie für Galvaniseure unter besonderer Berücksichtigung der Badkorrektur und Baduntersuchung. 2. erw. und verb. Aufl. Engelländer Karlheinz. Saulgau/Wttbg, Leuze, 1957, 104 S., ill., 6.40 DM) **(нем.)**

---

**33171 Д. Упрочнение электролитических железных покрытий, применяемых при ремонте машин, введением в электролит различных видов добавок. Лехикойнен М. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. с.-х. ин-т, Л., 1957

**33172 Д. Исследование электродных процессов при электролитическом рафинировании алюминия. Гармата В. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т цветн. мет. и золота, М., 1957

---

**33173 С. Угольные и графитовые электроды** (Carbon and graphite electrodes). Японск. стандарт R7201, 1955

**33174 С. Электролитический магний. Качество.** (Manganese elettrolitico. Qualità-Prescrizioni). Итал. ст. UNI, 3814, 1956

---

**33175 П. Гальванический элемент. Морхаус, Гликсман** (Primary cell. Morehouse Clarence K., Glicksman Richard) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2759986, 21.08.56

Патентуется гальванич. элемент (Э), анодом которого является Mg, а катодом — S. Теоретич. емкость такой пары — 79,1 *а-мин/г*, э. д. с. 1,90 *в*. Источник тока может быть изготовлен в виде сухого Э с анодом в виде стаканчика из сплава состава (в %): Mg 95,65, Al 3, Zn 1, Mn 0,2 и Ca 0,15. Катод формуется из смеси состава (в вес. ч.): порошкообразная сера 50, графит 5, ацетиленовая сажа 5. Масса замешивается на электролите — 190 *г* $MgBr_2$ на 1 *л* $H_2O$. Электроды отделены друг от друга прокладкой из гигроскопич. бумаги, пропитанной электролитом. Как замедлитель коррозии может быть добавлен хромат или бихромат Na, K, Ca, Ba. Токоотводом служит угольный стержень с металлич. колпачком, вокруг которого формуется анод. Э герметизируется картонной или пластмассовой шайбой и заливкой из смолки. Состав анодного

сплава, катодной смеси, электролита и конструктивные элементы могут меняться в широких пределах.

Б. Герчиков

**33176 П. Электроподогреватель для свинцового аккумулятора. Креймер** (Battery. Kramer Nelson H.). Пат. США 2761006, 28.08.56

Патентуется электроподогреватель (ЭП) для обогрева свинцовых аккумуляторных батарей (АБ), особенно стартерного типа, в арктич. условиях т-ры. ЭП состоит из нихромовой проволоки в чехле из стеклоткани, заключенной в свинцовую трубку. ЭП монтируется на L-образной подставке, горизонтальная часть которой снабжена призмами. В отверстия призм пропущен U-образно согнутый ЭП, а концы его выведены в пазах вертикальной части подставки под крышку батареи. Призмы служат опорами для электродного пакета, и ЭП, таким образом, находится в шламовом пространстве, что гарантирует от контактирования с электродами.

Б. Герчиков

**33177 П. Получение окиси бериллия. Банерджи, Чакраварти** (Process for the recovery of beryllium oxide. Banerjee Tarapada, Chakravarty Phani Bhusan) [The Council of Scientific and Industrial Research]. Пат. США 2749296, 5.06.56

Водный р-р двойного фторида Be и Na, полученный при переработке берилла обычным способом, помещают в катодное пространство электролизера, отделенное пористой керамич. или асбестовой диафрагмой. Анолит ~10%-ный р-р NaCl, катод и анод — графитовые стержни. Электролиз ведут при $D = 0,94$—$6,3$ *а/дм²*, оптимально 2,2 *а/дм²*, ВТ ~85%. По окончании процесса из полученной в катодном пространстве суспензии выделяют $Be(OH)_2$ 79—96%-ной чистоты.

Л. Херсонская

**33178 П. Установка для получения гидрата пинакона электролитическим восстановлением ацетона. Кодо,** Японск. пат. 1830, 7.04.54

Установка представляет герметически закрытый электролизер, состоящий из нескольких анодных и катодных камер. Анодные и катодные пространства отделены друг от друга перегородками. Между собой анодные (катодные) пространства соединены узкими каналами с тем, чтобы анолит (католит) свободно мог циркулировать из одного анодного (катодного) пространства в другое. С внешней стороны электролизера имеются сепараторы для разделения газов, холодильники и фильтры. В электролизере все время поддерживается постоянное давление. Дано подробное описание установки и приведены схемы ее устройства.

В. Зломанов

**33179 П. Электролитический конденсатор. Росс** (Electrolytic capacitor. Ross Sidney D.) [Sprague Electric Co.]. Пат. США 2759132, 14.08.56

Электролитические конденсаторы с анодами из Al, Ta, Zr или Ti с борным или сернокислотным электролитом не выдерживают т-р ~100° и выше из-за разрушения окисной пленки анода. Патентуется электролит из солей органич. к-т, который позволяет применять конденсатор при т-рах до 200°. Соли для такого электролита должны быть окислителями, адсорбироваться на поверхности анода и реагировать с вредными примесями в электролите (напр., Cl′), связывая их. Приводится ряд анионов, обладающих такими свойствами: пикраты, нитрофеноляты, нитрофенилмеркаптаны, динитро-β-нафтол, а также нитрозо и азокси гомологи указанных радикалов. Катионами могут быть Na, Ca, K и Li или органич. радикалы — амины, алкиламины и т. п. Приводится рецептура и методика изготовления нескольких электролитов. Эти соли растворяются в ди- или триэтиленгликоле, и р-ром пропитывается бумага, стекло и ткань и т. п., служащие прокладкой в конденсаторе.

В. Герчиков

**33180 П. Электролитическое травление конденсаторного алюминия. Тернер** (Electrolytically etched condenser electrode. Turner Terry E.) [Sprague Electric Co.]. Пат. США 2755237, 17.07.56

Патентуется способ электролитич. травления Al-фольги, отличительной особенностью которого является предварительная рекристаллизация металла в течение 2 час. при 500—600°. Травление проводится в р-ре солей галоидоводородных к-т при повышенной т-ре. Приведена схема производственной установки для электролитич. травления. Анодирование производится обычными способами. Процесс значительно повышает коэф. емкости, т. е. отношение емкости на единицу поверхности травленой фольги к емкости нетравленой.

Б. Герчиков

**33181 П. Травление алюминиевой фольги для электролитического конденсатора. Сато** [Нихон дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 1830, 15.03.56

Al-фольгу (Ф) толщиной 0.1 *мм* (Al 99.9%) помещают в 1%-ный водн. р-р HCl (т-ра 50—60°) и в течение 10 сек. пропускают постоянный ток $D = 0,2$ *а/дм²*, затем в течение 8 сек. пропускают переменный ток $D = 0,166$ *а/см²* и таким образом травят Ф ~5 мин. до тех пор, пока фольга не уменьшится в весе примерно на 30%. После чего Ф обычным методом монтируют в электролитич. конденсатор, в качестве прокладки используют пасту из бората аммония и этиленгликоля. Для сравнения электрич. свойств полученной патентуемым методом Ф (1) с электрич. свойствами Ф (2), приготовленной обычным методом, взяли контрольный образец Ф, травление которой проводилось следующим образом: в начале через Ф пропускали в течение 5 мин. 30 сек. переменный ток $D = 0.1$ *а/см²* до тех пор, пока Ф не уменьшилась в весе на 20%, а затем в течение 1 мин. 20 сек.— постоянный ток $D =$ *а/см²*, пока Ф уменьшилась в весе на 10%. Травильный р-р, т-ра р-ра и толщина те же, что и в первом случае. Установлено: Ф 1 — электростатич. емкость 17,4 *мкф*; потери (при 120 *гц*) 210 *мкфом*; ток утечки 35 *мка*; ток утечки после нахождения в течение 25 дней без нагрузки при т-ре 60° 155 *мка*; уменьшение Ф в весе в результате травления 33,8%; Ф2 — электростатич. емкость 16,1 *мкф*; потери (при 120 *гц*) 250 *мкфом*; ток утечки 90 *мка*; ток утечки после 25 дней без нагрузки при т-ре 60° 860 *мка*. Уменьшение веса Ф 32,3%.

В. Зломанов

**33182 П. Обработка поверхности алюминия и его сплавов. Кон** (Surface treatment of aluminum and its alloys. Cohn Charles C.) [Samuel L. Cohn and Charles C. Cohn, doing business as Colonial Alloys Co.]. Пат. США 2729551, 3.01.56

Патентуется метод обработки Al или его сплавов (хим. полировка поверхности), заключающийся в том, что поверхность подвергается воздействию кислой смеси состава (в %): $H_3PO_{4своб.}$ 45—98, $H_2O$ 2—35, $HNO_{3своб.}$ 0,5—50 при т-ре в пределах от 66° до т-ры кипения смеси.

Я. Лапин

**33183 П. Окончательная электролитическая обработка зеркальной поверхности химически стойкого алюминия. Кавамура, Мияо** [Йокогама кико кабусики кайся]. Японск. пат. 2308, 29.03.56

Отшлифованный Al-рефлектор вначале промывают 10%-ным р-ром NaOH и удаляют с его поверхности грязь, затем электрополируют в водн. р-ре состава (в %): $Na_2CO_3$ 15, NaOH 5, KF 3, $Na_3PO_4$ 5, клей 0,03. Т-ра р-ра 70°. В качестве катода используют Pb-пластинку; напряжение на ванне 6 *в*, $D_к = 30$ *а/дм²*. Продолжительность полирования ~10 сек. Затем рефлектор промывают водой и анодируют в водн. р-ре, содержащем 20% $KHSO_4$ и 0,2% KF, в течение 5 мин., напряжение тока 6 *в*, $D_а = 0,5$ *а/дм²*; т-ра р-ра ком-

натная. После этого рефлектор промывают р-ром $NH_4OH$ и в течение 20 мин. обрабатывают перегретым паром под давлением 5 *ат*. В. Зломанов

**33184 П. Цинкование железа. Китасиракава** [Итикава Сигэси, Ямамото Кандзи]. Японск. пат. 510, 28.01.56

Вначале железо очищают от грязи, травят в к-те и затем на 3—5 сек. помещают в р-р состава (в вес. %): $CuSO_4$ 16—20, $SnCl_2 + Sn(NO_3)_2$ 4, виноградный сахар 2, KCN 0,02, $H_2O$ — остальное. Т-ра р-ра $\sim 40°$. После этого железо промывают водой. Отдельно приготовляется 2-й р-р, аналогичный по составу р-ру, указанному выше, но в нем $CuSO_4 : (SnCl_2 + Sn(NO_3)_2) = 1:1$. Железо, обработанное 1-м р-ром и промытое после этого водой, вновь погружают на 3—5 мин. во 2-й р-р, после чего промывают водой. В результате на поверхности железа образуется пленка Sn-Cu. Эта пленка повышает механич. прочность Zn-покрытия, способствует лучшему сцеплению Zn с Fe и повышает коррозионную стойкость оцинкованного железа. Затем железо, прошедшее выше указанную предварительную обработку, на 3 мин. погружают в р-р состава (в %): $NH_4Cl + NH_4OH$ 10, виноградный сахар 5—10, $ZnCl_2$ 3, $H_2O$ — остальное. Т-ра р-ра 90°. После этого железо погружают на 50 сек. в расплав Zn + 0,2—0,1% Sn и Cu при 430—460°. Оцинкованное железо обрабатывают в р-ре состава (в %): поливинил 10, полиэфир 10, фенол 3, соли фосфорной к-ты 0,05, $ZnCl_2$ 5 и остальное — летучие р-рители (метанол и др.). В. Зломанов

**33185 П. Ванна для блестящего никелирования. Браун, Хай** (Bad för elektrolytisk utfällning av högglänsande nickel samt sätt att elektrolytiskt utfälla nickel. Brown H., High L. B.) [The Udylite Corp.]. Шведск. пат. 156058, 11.09.56

Ванна, состоящая из кислого р-ра соли Ni, отличается тем, что она содержит 0,003—0,08 *г/л* соединения общей ф-лы: $(R^2)_y$—$R^3$—$CHR^4$—$R^5NR^6$—$(R^1)_x$, где $R^6$ — хинолин, изохинолин или их $CH_3$- или $C_2H_5$-производные; $R^5$ — анион водорастворимой к-ты, напр., $Cl^-$ или $Br^-$; $R^4$ — H, $CH_3$ или $C_2H_5$; $R^2$ — H, $NO_2$, $CH_3$, $CH_2F$, Br или Cl; $R^3$ — остаток бензола или нафталина; $R^1$ — галоген, а *x* и *y* — 0,1 или 2. Кроме указанного соединения, ванна содержит $\geqslant 0,5\%$ органич. сульфамида (II), сульфимида (III) или сульфокислоты (IV), причем смесь органич. соединений, вводимая в ванну, должна содержать от 0,003 до 0,08 *г/л* **I** и $\leqslant 15$ *г/л* **II**, III, IV. В качестве Ni-солей применяют $NiCl_2$, $NiSO_4$ или $NiBF_4$. В качестве **I** хорошие результаты дают хлористые N-бензил-3- или N-бензил-1-изохинолины или хлористый или бромистый N-4-нитробензилхинолин, а в качестве **II**, **III** и **IV** — бензол-, *о* и *п*-толуолсульфамиды, *о*-бензоилсульфимид, *п*-бромбензол-, *о*-, *м*-, *п*-бензальдегид-, нафталин-моно-, ди-, три- и аллилсульфокислоты. К. Герцфельд

**33186 П. Электроосаждение хрома. Браун** (Electrodeposition of chromium. Brown Henry) [The Udylite Research Corp.]. Пат. США 2750334, 12.06.53

Процесс хромирования из р-ров $CrO_3$ отличается тем, что в электролит вводится насыщ. фторкарбоновое сульфированное соединение в кол-ве, достаточном для значительного уменьшения образования брызг и тумана. Ф-ла соединения $R_FSO_3X$, где $R_F$ — насыщ. фторкарбоновая цепочка с 4—18 атомами С, а X — катион. К р-ру можно добавлять также ионы металлов Zn, Cu или их смеси в кол-ве 5—20 *г/л*, а также катализаторы: $SO_3^{2-}$; $F^-$ и фторсиликаты. В качестве добавок применяются перфторэтилциклогексансульфокислота (0,1 *г/л*), перфторметилциклогексансульфокислота (0,2 *г/л*), перфтор-*н*-октилсульфокислота (0,05 *г/л*), перфтордецилсульфокислота (0,1 *г/л*), перфтор-2-метилциклогексансульфокислота (0,2 *г/л*), перфтордиметилциклогексансульфокислота (0,1 *г/л*). З. Соловьева

**33187 П. Получение металлического титана из аммонийного электролита. Осиба** [Сёва дэнко кабусики кайся]. Японск. пат. 2454, 4.04.56

Хлориды титана растворяются в $NH_4OH$ в присутствии таких солей, как NaCl, NaBr, $NaNO_3$, $NH_4Cl$, $NH_4NO_3$. Сульфат титана также растворяется в $NH_4OH$ в присутствии указанных солей. В качестве катода могут быть использованы Ti, Zn, Pb, Cd, Hg. Учитывая, что в электролите присутствуют NaCl или другие соли щел. и щел.-зем. металлов, напряжение на ванне должно быть ниже напряжения разложения этих солей. Кроме того, $D_к$, если хотят получить осадок титана с пластинчатой структурой, должна быть также несколько ниже, чем $D_к$ при электролизе $H_2O$. Особо следует иметь в виду, что титан с зернистой и дендритной структурой весьма легко окисляется в атмосфере, поэтому плавку его следует проводить в нейтр. атмосфере или под высоким вакуумом. Титан с мелкозернистой и пластинчатой структурой весьма устойчив, и плавка его может проводиться и в обычной атмосфере. В тех случаях, когда в качестве катода применяют Hg, амальгама титана всплывает поверх Hg и поверхность катода покрывается пленкой амальгамы, поэтому во избежание этого электролит должен все время хорошо перемешиваться. Пример: 1) 50 *г* $TiCl_4$ и 200 *г* сухого $NH_4Cl$ растворяют в 1 *л* $NH_4OH$. Полученный р-р фильтруют, фильтрат помещают в катодное пространство электролизера. Та часть электролизера, которая соприкасается с электролитом, футеруется стеклом, синтетич. смолами или резиной. В качестве анода применяют графит. Анодное пространство заполняется водн. р-ром $NH_4Cl$ и $NH_4OH$. В качестве катода используют Zn-пластинку. Анодное и катодное пространства отделены друг от друга диафрагмой. $D_к = 0,1—0,3$ *а/дм²*, напряжение на ванне 6 *в*. ВТ Ti = 40—50%. В. Зломанов

**33188 П. Электроизоляционное покрытие стали. Мацудзаки** [Токио Сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 2014, 26.03.55

На поверхность листовой стали, предназначенной для электротехнич. целей, наносится пленка $Fe_3O_4$ путем выдержки стали в течение определенного времени в атмосфере воздуха при т-ре > 700° или в атмосфере паров $H_2O$ при т-ре < 800°. На полученную пленку наносится слой фосфатов. Рекомендуется водн. р-р $Ca(H_2PO_4)_2$ (к 1 *л* 5—40%-ной $H_3PO_4$ добавляют 10—15 *г* Ca). Р-р должен содержать 15—20% связанной $H_3PO_4$ и 2—6% свободной $H_3PO_4$. Наилучшим соотношением связанной и свободной $H_3PO_4$ считается 5 : 2. После нанесения на поверхность этого р-ра изделие обжигается в течение $\sim 30$ мин. при 300—700°. В процессе обжига свободная $H_3PO_4$ реагирует с $Fe_3O_4$ и образуется пленка $Fe_3(PO_4)_2$, $CaH_4(PO_4)_2$ в результате гидролиза переходит в $CaHPO_4$ и $Ca_3(PO_4)_2$, которые откладываются в виде пленки на слой $Fe_3(PO_4)_2$, образуя с ним прочную связь. Полученная таким образом пленка не отслаивается от основы даже в случае изгиба ее в нагретом состоянии до 180°. Она не отслаивается также и в случае длительного нагревания до 500°. Свойства пленки не изменяются также при кипячении ее в $H_2O$ или в трансформаторном масле. Н. Криницын

**33189 П. Метод получения криолита для электролитического производства алюминия** (Verfahren zur Herstellung eines Kryolith-Ofenflusses für die elektrolytische Erzeugung von Aluminium) [Aluminium-Industrie-A.-G.]. Швейц. пат. 311307, 31.01.56

Для произ-ва чистого металлич. алюминия, который

отвечал бы технич. условиям и содержал возможно меньше кремния, железа и иных примесей, требуется криолит или смесь фторидов Al и Na, а также глинозем высокой степени чистоты. Физ. методы очистки криолита (флотацией и т. д.) значительно удорожают продукт и неэкономичны при сильном загрязнении исходного криолита. Предлагается экономичный метод очистки природного криолита путем предварительного электролиза его в расплавленном виде в отдельном электролизере. Напр., в электролизере на 16 тыс. *а* за 24 часа очищается в достаточной степени от железа и кремния 1—1,5 *т* криолита.

В. Зиновьев

---

См. также: Бумага для кондесаторов 34717. Fe-электрод гальванич. элемента 31890. Растворимость металлич. Na в расплаве NaOH, NaBr, NaJ 31714. Электроосаждение порошка Cd 31874. Нитевой рост кристаллов на Cu-катодах 31875. Механизм осаждения: Cu 31876, Zn 31877. Электролиз расплава $TiCl_4$ 31888. Состав комплексов Cu в р-рах CuCN 31972. Электролитич. восстановление $Cr^{6+}$ в р-ре $NH_2CO_3H$ 32010. Определение нафталиндисульфокислоты в никелевом электролите 32225. Прибор для определения электропроводности электролитов 32277. Аппарат для измерения поглощения $H_2$ металлами 32287. Микроструктура анодных слоев на Sn 31531. Травление Ge и Si 31585. Анодное окисление Al, Cr, Hf, Ta, Ti, Zr, V 31879. Металлокерамич. Fe-электрод 31885. Механизм анодного выдел. $O_2$ 31886. Окисление метанола 31887. Восстановление нитробензола и некоторых его производных 31898. Очистка сточных вод гальванич. цехов 32946, 32949, 32950

## КЕРАМИКА.
## СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

### *Общие вопросы*

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

33190. **Некоторые вопросы, относящиеся к строению жидких шлаков со специальным рассмотрением системы $Na_2O — MnO — SiO_2$. Хей, Картер, Каби** (Some problems relating to the constitution of liquid slags with special reference to the $Na_2O — MnO — SiO_2$ system. Hay R., Carter P. T., Kabi S. K.), J. Soc. Glass Technol., 1956, **40**, № 196, 429T—444T (англ.)

Кратко изложены физ. методы исследования систем шлаков с особым выделением микроскопич. исследований шлаков в отраженном и проходящем свете и термич. методов. С использованием этих методов построена диаграмма термич. равновесия составов с высоким содержанием $SiO_2$ в системе $Na_2O — MnO — SiO_2$. Рассмотрено сравнение этой системы с аналогичными тройными системами. Характерной особенностью системы $Na_2O — MnO — SiO_2$ является образование в ней области несмешиваемости в жидком состоянии, которая по своей природе отлична от подобных областей, обычно встречающихся в силикатных системах. Приводятся причины появления областей несмешиваемости в жидком состоянии в системах шлаков; как на основную из этих причин указано на нахождение $Mn^{2+}$ в двух различных координациях в состоянии расплава.

А. Черепанов

33191. **Фазовые зависимости в системе двуокись циркония — двуокись тория. Дюве, Ло** (Phase relationships in the system zirconia — thoria. Duwez Pol, Loh Eugene), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 9, 321—324 (англ.)

Предложена фазовая диаграмма системы $ZrO_2 — ThO_2$, исследованная рентгенографич. и дилатометрич. методами. Плавление образцов осуществляли в фокусе солнечной печи. Для составов с содержанием > 17,5 мол.% $ThO_2$ установлено существование куб. твердого р-ра типа $CaF_2$. Однако этот р-р устойчив только при высоких т-рах; после же продолжительного нагревания при 2000° и при 1350° он разлагается на тетрагональную $ZrO_2$ (претерпевающую при последующем охлаждении неизбежное превращение в моноклинную форму) и фазу, содержащую ~ 99% $ThO_2$. С практич. точки зрения цирконево-ториевые массы представляют большой интерес вследствие их высоких т-р плавления. Однако поскольку при т-ре < 2000° устойчивыми фазами являются только фазы с высоким содержанием $ZrO_2$ или $ThO_2$, неизбежны всегда полиморфные превращения $ZrO_2$, обусловливающие низкую термич. устойчивость указанных составов.

А. Черепанов

33192. **О исследовании структуры шлаконепроницаемого доломитового клинкера в электронном микроскопе. Исследование доломитового клинкера. I. Тагаи** (On the texture of salking-proof dolomite clinker observed by electron-microscope. Studies on dolomite clinker. (I). Tagai Hideo), Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, **65**, № 739, 175—179 (японск.; рез. англ.)

33193. **Распад ганита ($ZnAl_2O_4$) при высоких температурах. Кайнарский И. С., Сидоров Н. А.**, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, **13**, 149—151

Установлено, что ганит (Г) при высоких т-рах распадается на ZnO и $Al_2O_3$; на интенсивность распада Г влияет характер среды. Распад протекает медленно в окислительной среде и быстрее в сильно восстановительной среде. При распаде ZnO испаряется, а $Al_2O_3$ кристаллизуется в корунд. Г можно использовать в качестве огнеупорного соединения при т-рах ⩽1500° в окислительной среде.

Из резюме авторов

33194. **Современные физико-химические методы исследования свойств и оценка качества огнеупорного сырья и материалов. Гончаров В. В.**, Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, **12**, 46—56. Дискус. 153—169

Обзор применяемых в СССР физ., физ.-хим. микроскопич. и рентгенографич. методов, спектрального анализа и метода меченых атомов при изучении огнеупоров и сырьевых материалов. Библ. 54 назв.

В. Злочевский

33195. **Показатели Z — Q. Доклад о характеристиках кирпичных глин. Нишпер** (Die Z — Q-Werte. Ein Beitrag zur Charakteristik der Ziegeltone. Niesper Alphonse A.), Ziegelindustrie, 1957, **10**, № 19, 649—655 (нем.)

Основные свойства глин в значительной степени зависят от их зернового состава. Однако оценка зернового состава только по цифровым данным седиментационного анализа не позволяет провести достаточно четкого сравнения различных глин. Принимая процентное деление зернового состава на 3 основные фракции: > 20 μ, 20—2 μ и < 2 μ (по Винклеру) и изображая его графически, введены показатели Z и Q, позволяющие однозначными цифровыми данными характеризовать одно из важнейших свойств глин — чувствительность их к процессу сушки. При этом Z соответствует значению, полученному при пересечении перпендикуляра с осью абсцисс, на которой отложен радиус частиц, опущенного из точки пересечения седиментационной кривой с линией, параллельной оси абсцисс и проходящей через точку, соответствующую 50% частиц, отложенную на оси ординат. Значение Z читается непосредственно и

графика. Q отражает колебания максим. и миним. значений частиц и равно половине их разности. Установлено, что Q = 1,6(Z + 1). В результате исследования 20 различных глин оценку их свойств рекомендуется производить по результатам определения взаимосвязанных значений Z — Q, а также по содержанию частиц > 20 μ. Указывается, что глины для черепицы должны отвечать следующим значениям: Z < 6,5; Q < 11,5; частиц > 20 μ < 33%. С учетом результатов этих исследований построена тройная диаграмма, отражающая разделение глин в соответствии с предъявляемыми к ним требованиями, а также позволяющая оценивать чувствительность глин к процессу сушки. Г. Масленникова

33196. **Синтез новых видов силикатов на основе кремнийорганических соединений. Крешков А. П., Дарашкевич М. Л.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 327—332

Рассмотрен механизм взаимодействия тетраэтоксисилана, метил- и фенилтриэтокси-, диметилдиэтокси-, триметилэтоксисилана с ацетатами K, Mg, In, Pb, Cd и т. п. Установлено. 1. Тетраэтоксисилан реагирует с уксуснокислыми солями металлов в спирт. р-рах с образованием полисиликатов и органич. силикатов. Присутствие ацетат-ионов благоприятно влияет на ход р-ции. 2. Метил- и фенилэтоксисилан с уксуснокислым цинком образуют кристаллич. соединения метил- и фенилэтоксисиликата цинка, а с уксуснокислым свинцом в тех же условиях р-ции — кристаллич. соединения метил- и фенилполисиликат свинца. А. Черепанов

33797. **Некоторые наблюдения, относящиеся к изменению каолинита в процессе измельчения. Вигман** (Quelques observations relatives aux modifications de la kaolinite au cours du broyage. Wiegmann J.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 36, 49—56, Discuss., 55—56 (франц.; рез. англ., нем.)

Изменения строения решетки каолинита (К), происходящие в процессе его измельчения, изучали на образцах отмученного цеттлицкого каолина и глин двух марок (фракции с радиусом < 1 μ) при помощи диаграмм рентгеноструктурного анализа, зафиксированных счетчиком Гейгера, и электронной микроскопии. Сухое и мокрое измельчение в течение ≤100 мин. проводили вручную в корундовой ступке. При мокром измельчении не происходит никаких изменений в строении К. При сухом измельчении происходят два накладывающихся друг на друга процесса. Небольшие механич. усилия ведут, в случае хорошо кристаллизованного К, к изменению решетки, в результате чего образуется в-во типа шамота; при значительных механич. усилиях происходит медленное размельчение зерен, без изменения решетки. Если в-во имело до начала измельчения измененную структуру типа шамота, при измельчении наблюдается только процесс размельчения зерен. Было выявлено, что наиболее чувствительными к изменению кристаллич. решетки являются грани 001. В. Злочевский

33198. **Изучение каолинов. Висконти, Никот, Голарт-ди-Андради** (Contribuição ao estudo dos caulins. Visconti Y. S., Nicot B. N. F., Goulart de Andrade E.), Rev. brasil. quím., 1957, 43, № 259, 40, 42, 44, 46, 48 (порт.)

33199. **К вопросу о взаимодействии каолина с полевошпатовым расплавом в присутствии кварца. Назаренко М. Ф., Разумова В. Л.,** КазССР Ғылым. Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 3, 78—85 (рез. каз.)

В целях выяснения механизма формирования структуры фарфорового черепка в процессе обжига исследовано взаимодействие каолина с полевошпатовым расплавом. Исследование проводилось на двух модельных микроучастках черепка, состоящих из каолинового зерна, окруженного чисто полевошпатовым расплавом, или расплавом, содержащим зерна кварца. Образцы обжигались в закрытых шамотных капселях при 1200, 1300 и 1400° и выдержке 2,4 и 6 час. и по завершении выдержки быстро охлаждались. Дополнительное изучение диффузии растворяющегося в-ва в расплаве было осуществлено путем окрашивания поверхности каолинового «зерна» хлористым кобальтом. Опыты показали, что скорость растворения каолина в полевошпатовом расплаве в основном зависит от скорости диффузионных процессов. В однородном полевошпатовом расплаве диффузия протекает свободно во всем объеме. В присутствии же кварцевых зерен области диффузионных процессов превращаются в ограниченные участки и диффузия замедляется. Межфазовые границы полевошпатового расплава и кварца не служат местом образования центров кристаллизации муллита. Библ. 6 назв. В. Полляк

33200. **Пластичность глин. Блур** (Plasticity: a critical survey. Bloor E. C.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 9, 423—481 (англ.)

Обзор. Библ. 72 назв.

33201. **Минералогия глин в США. Грим** (Clay mineralogy in the USA. Grim R. E.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1957, 4, № 2, 91—94 (англ.)

33202. **Свойства глин Западной Австралии. Кокс, Фростик, Гарретт, Вильямсон** (Some characteristics of Western Australian clays. Cox R. W., Frostick A. C., Garrett W. G., Williamson W. O.), Clay Prod. J. Australia, 1957, 24, № 12, 19, 21, 23, 25, 27 (англ.)

Определяли цвет, спекаемость, состав присутствующих минералов, распределение частиц, скорость обмена основаниями, пластичность, усадку при сушке, потребность воды затворения, связующую способность. В. Клыкова

33203. **Состав минерала Hiwa или Victoria green, разновидность керамического пигмента и его способность отражать лучи спектра. Като, Канаока** (Kato Etsuzo, Kanaoka Shigeto), Нагоя когё гидзюцу сикэнсё хококу, Repts govt Industr. Res. Inst., Nagoya, 1957, 6, № 3, 168—171, A—20 (японск.; рез. англ.)

Составной минерал Hiwa или Victoria green зеленый — важный керамич. пигмент. Установлено, что он является уваровитом ($3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$) одним из членов гранатовой группы. Уваровит (У) получается путем р-ции в твердой фазе из $Cr_2O_3$, $CaCO_3$ и $SiO_2$ при т-ре около 1300°. Получение У при более низкой т-ре отмечается применением различных флюсов. Цвет обожженного У изменяется в соответствии с добавленным флюсом. Флюс с сочетанием полевого шпата или $CaCl_2$ дает лучший желтовато-зеленый цвет. Фторид Li применяется для получения черного цвета. Разные препараты покрывают некоторые общие свойства на кривых спектра отраженных лучей, что отличает их от окиси Cr и циркон-хромовой зелени, несмотря на значительные различия в окраске у этих препаратов. Эти свойства обусловливаются присутствием У. Из резюме авторов

33204. **Исследование синтетической слюды. Нода,** Гакудзюцу Гэппо, Japan. Scient. Monthly, 1957, 10, № 3, 134—137 (японск.)

33205. **Опытная установка по выплавке ильменита с применением магнезиального флюса. Такимото, Танака,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 339—341 (японск.)

---

**33206 С. Испытание керамического сырья, содержащего 90% и больше $SiO_2$** (Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffen mit 90% oder mehr Kieselsäure gehalt). Стандарт ФРГ 51070, 1957

**33207 С. Испытание керамического сырья. Химический анализ сырья, содержащего до 90% $SiO_2$** (Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe. Chemische Analyse von Roh- und Werkstoffen mit Kieselsäuregehalt unter 90%). Стандарт ФРГ 51071, 1957

**33208. С. Испытание керамического сырья. Определение растворимых солей** (Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe. Bestimmung der löslichen Salze. (Perkolatorverfahren)). Стандарт ФРГ 51100, 1957

---

**33209 П. Способ удаления железа из глин. Кувата, Сугахара,** Японск. пат. 4770, 3.08.54

Предлагается извлечение Fe из глин производить способом их обработки щел. гипосульфитами, напр. Na-гипосульфитом, во влажной среде. При этом окислы и гидраты Fe образуют легко растворяющуюся Fe-соль, что позволяет легко и эффективно удалять Fe, не изменяя свойств глин. Юн Сань Чань

**33210 П. Использование дымовых газов для очистки керамического сырья. Судзуки, Томисава, Отиаи** [Korē гидзюцуинтё]. Японск. пат. 4240, 22.06.55

Смесь от отходящих дымовых газов с хлором пропускают через слой древесного угля, каменного угля, кокса или антрацита, нагретого до 600—1200°. Затем эту смесь газов пропускают через керамич. сырье (глину, кремнеземистые материалы, полевой шпат, каолин, шамот, графит, диаспор, бокситы, глинозем и т. п.) или через изделия из этого сырья, подогретые предварительно в печи до т-ры свыше 500°. В результате примеси, содержащиеся в керамич. сырье (соединения Fe, Ti и др.), вступая в р-цию с HCl, образующимся при пропускании смеси отходящих дымовых газов с хлором и водяными парами ($H_2O + C + Cl_2 = 2HCl + CO$), образуют хлориды, которые возгоняются. Такая обработка керамич. сырья позволяет удалять до 90% и более содержащихся в нем примесей. М. Гусев

**33211 П. Круглый ситовой смеситель для обработки глин и т. п. Фогт, Франц** (Siebrundschicker zur Aufbereitung von Ton od. dgl. Vogt Erdmann, Franz Kurt) [VEB-KEMA Keramikmaschinen Görlitz.]. Пат. ФРГ 961694, 11.04.57

Предлагается смеситель с приспособлением, позволяющим обрабатывать глину паром. В. Кушаковский

**См. также:** α→β превращение кварца 31682. Калориметрич. исследование α ⇄ β превращения кристобалита 31683. Электрохимич. св-ва глин 31867

## *Керамика.*

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

**33212. Усовершенствование метода определения показателей, характеризующих обжиг сырья и масс керамической промышленности. Леман, Гацке** (Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Kenngrößen für das Brennen von Rohstoffen und Massen der Steine-und-Erden-Industrie. Lehmann Hans, Gatzke Horst), Tonind.-Ztg, 1957, **81**, № 17-18, 219—302 (нем.)

Описана новая установка для проведения комплексного дифференциального термич. анализа. Определение усадки расширения экзотермич. и эндотермич. тепловых эффектов проводится на одном образце, нагреваемом со скоростью 2,5 град/мин. или 3,9 град/мин. Максим. т-ра исследования 1500°. Образцы изготовляли прессованием под давл. 1200 *кг/см²* (для огнеупорных масс) и 400 *кг/см²* (для глинистых масс). Длина образцов 50 *мм*, диам. 25 *мм*, диаметр центрального отверстия 6 *мм*, средний вес образца 43 *г*. Образцы имели плоскопараллельные торцы. Установка состоит из трубчатой печи, в которую вставлена трубка из огнеупорной массы с внутренним диам. 30 *мм*. Исследуемый образец и эталон, равный по размерам образцу, последовательно зажимают в середине трубки между шайбами. Одна (подвижная) шайба соединена с приспособлением, фиксирующим изменения объема; через центральные отверстия второй (неподвижной) шайбы, эталона и образца вставляют дифференциальную термопару. На описанной установке были получены дифференциальные термограммы и дилатометрич. кривые чистых минералов и керамич. масс. Кроме того, были исследованы гипс, известь и цемент. Установлено, что каолинит имеет три превращения: потеря молекулой каолинита ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) двух молекул воды при 670°, распад метакаолина с образованием γ-глинозема при 950—1040° и образование муллита при 1220°. Кривые, снятые с галлоизита, подобны кривым, снятым с каолинита. Монтмориллонит ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$) начинает терять внутрикристаллич. воду ($nH_2O$) в интервале т-р 150—300°. Отщепление последней молекулы воды происходит между 600—700°. Выше 800° происходит значительная усадка монтмориллонита. Иллит имеет характерное расширение до 850° и значительную усадку выше этой т-ры. Кривые ДТА и дилатометрич. кривые различных масс позволяют судить о минералогич. составе этих масс и обосновать режим сушки и обжига изделий, изготовленных из различных масс. На основании термограмм и дилатометрич. кривых, снятых со смесей каолина с полевым шпатом, построены пространственные диаграммы в координатах состав — т-ра — изменение объема (или величина теплового эффекта), показывающие изменение формы кривых и позволяющие выбрать режим обжига изделий, изготовленных из различных смесей указанных в-в. Приведен пример геометрич. построения кривой обжига на основе дилатометрич. анализа и ДТА. В. Кушаковский

**33213. Влияние влажности атмосферы на процессы измельчения и просеивания твердых тел. Хедвалль** (L'influence de l'humidité atmosphérique sur processus de trituration et de séparation dans les solides. Hedvall J. Arvid), Bull. Soc. chim. France, 1957, **5**, № 8—9, 991—994 (франц.)

Опыты по просеиванию (П) были проведены в лабор. условиях на полевом шпате, кварце и шамоте; навески по 75 *г* предварительно выдерживали в эксикаторах с переменной влажностью (относительной) от 0 до 100%, затем просеивали через сита DIN 80—DIN 100 (размер зерен 0,06—0,075 *мм*) и DIN 60—DIN 80 (0,075—0,102 *мм*); максим. производительность — при П при относительной влажности 40—60%. Снижение производительности при П порошков с высокой влажностью объясняется комкованием зерен под влиянием микроскопич. оболочек воды, окружающих каждое зерно; при низкой влажности производительность снижается в связи с образованием на зернах порошков электростатич. зарядов в результате трения зерен между собой и ситом; отрицательное влияние зарядов может быть устранено путем сильной ионизации воздуха, напр., посредством радиоактивного излучения; в этом случае производительность при П достигает максим. значений и не зависит от влажности в интервале 0—80%. Опыты по измельчению (И) были проведены в производственных условиях в шаровой мельнице с циклоном на полевом шпате, с загрузкой по несколько сот *кг*. В результате трения при И в мельнице происходило заметное повышение т-ры, величина

которой зависела от объема и скорости продуваемого воздуха и влажности измельчаемого материала. Опыты по И при влажности 0,05—0,25% показали, что с увеличением влажности и с уменьшением т-ры производительность монотонно понижается; при влажности 0,05% производительность составляла 600 *кг/час*, а при 0,25% 300 *кг/час*; для повышения производительности необходимо во всех случаях сушить и предварительно подогревать измельчаемый материал. В опытах со значительно повышенной влажностью материала (до 1%), кол-во продуваемого воздуха было значительно увеличено; с увеличением кол-ва воздуха производительность мельницы при данной влажности материала значительно возрастает. В. Злочевский

33214. **Некоторые наблюдения над пиролизом углеводородов на поверхности керамических материалов. Беллюг** (Quelques observations sur la pyrolyse d'hydrocarbures sur des matériaux céramiques. Bellugue J.), Matér. et techn. engins-fusées et aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A., 1956, 394—396 (франц.)

Проведены наблюдения за изменением электропроводности керамич. образцов в процессе пиролиза углеводорода и отложения на этих образцах С. На основании полученных кривых электропроводности сделано заключение о разном характере отложения С в зависимости от вида керамики (кристаллич. или стекловидной). В. Злочевский

33215. **Получение и свойства керамических конденсаторов с малыми колебаниями температурного коэффициента. Радник** (Manufacture and measurement of close tolerance temperature compensating ceramic capacitors. Rudnick Norman), IRE. Nat. Convent. Rec., 1957, 5, № 6, 72—79 (англ.)

Рассмотрены получение и свойства керамич. конденсаторов (КК) с температурным коэф. емкости от $+100 \cdot 10^{-6}$/град до $-750 \cdot 10^{-6}$/град и с диэлектрич. проницаемостью ε, превышающей ε слюды в 5—15 раз. КК получают литьем под небольшим давлением вакуумированного шликера на непрерывно движущуюся с малой скоростью ленту из нержавеющей стали. Состав шликера не приведен. По длине ленты последовательно расположены устройство для литья и длинная сушильная камера. Вышедшая из сушильной камеры лента-полуфабрикат толщиной от 0,1 до 1,0 *мм* легко отстает от ленты из нержавеющей стали и штампуется на изделия необходимой формы. Обжиг изделий производится в газоотапливаемых туннельных печах. На обожженные КК наносят электроды вжиганием серебряной пасты, после чего их защищают покрытием из фенольных пластиков. Приведены детали технологии, а также особенности измерения свойств КК на мосте Шеринга. А. Черепанов

33216. **К вопросу о переводе заготовок для трубчатых конденсаторов на однократный обжиг. Дудеров Г. Н., Волкова Н., Буйнова Л.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 199—208

Применение в качестве добавки к типовой производственной массе водорастворимой мочевиноформальдегидной смолы (МС) или МС марки МФ-17 в кол-ве 4—5%, а также поливинилового спирта (ПС) в кол-ве 1,5—2,0% дает возможность получить трубчатые керамич. заготовки, обладающие механич. прочностью и водоустойчивостью, которые вполне обеспечивают вставку их в свежеотформованные шамотные плиты для окончательного обжига. Добавка МС или ПС дает возможность получить водонерастворимые трубчатые заготовки с механич. прочностью на излом, превышающей на 40—70% механич. прочность образцов, прошедших утильный обжиг в случае применения добавки 4—5% МС и на 15—25% в случае применения добавки 2,0% ПС. Применение МС и ПС дает возможность проводить обжиг трубчатых конденсаторов в один прием, минуя утильный обжиг, что создает экономию в расходе топлива на обжиг заготовок минимум на 30—40%. Кол-во получаемых заготовок как по механич., так и по диэлектрич. свойствам не уступает заготовкам, полученным по обычному технологич. процессу. Из резюме авторов

33217. **Влияние некоторых технологических факторов на пьезоэлектрические свойства титаната бария. Брейджер** (Effect of some ceramic techniques on the piezoelectric properties of barium titanate. Brajer E. J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 9, 333—336 (англ.)

Рассмотрено влияние методов изготовления, хим. добавок (вводимых при составлении шихты) и атмосферы печи на свойства поликристаллич. $BaTiO_3$. Из измельченного порошка $BaTiO_3$, синтезированного как прокаливанием, так и расплавлением в дуговой печи, получали для исследования поликристаллич. образцы (ПО). Добавки к основной шихте $SiO_2$, MgO, $Fe_2O_3$, а также избыток $TiO_2$ понижают пьезоэлектрич. свойства (ПС) $BaTiO_3$, в то время как добавки $ZrO_2$, $Na_2O$ и $Al_2O_3$ в таких же кол-вах не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на ПС. ПО $BaTiO_3$, полученные обжигом в кислороде, имели плотность 99% от плотности монокристалла, рассчитанной по рентгенографич. данным. ПО $BaTiO_3$, синтезированного расплавлением, обладают высокими ПС. Однако их ПС не выше ПС керамики, полученной из порошка, синтезированного прокаливанием при тщательном соблюдении технологии. Большое влияние на ПС и диэлектрич. свойства ПО $BaTiO_3$, особенно при чистых исходных материалах, оказывает отношение (BaO + SrO) : $TiO_2$. При технич. исходных материалах это отношение может иметь величину ~1, как в случае прокаленной, так и плавленой шихты. А. Черепанов

33218. **Радиотехническая керамика в Чехословакии. Паевский** (Ceramika radiotechniczna w Czechosłowacji. Pajewski Wincenty), Tele-Radio, 1957, 2, № 10, 467—470 (польск.)

33219. **Синтезирование некоторых ферритов. Кедесди, Таубер** (Synthesis of some ferrites. Kedesdy Horst, Tauber Arthur), Mining Engng, 1957, 9, № 7, 784—792 (англ.)

Приводятся результаты систематич. исследования процесса образования из х. ч. окислов ($Fe_2O_3$, NiO и $Mn_3O_4$) ферритов 3 типов: простого ($NiFe_2O_4$), смешанного ($Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$) и феррита со сложным процессом формирования ($MnFe_2O_4$) при синтезировании в воздушной атмосфере с различной скоростью последующего охлаждения и в азоте. Изучался фазовый состав (рентгеноструктурным методом), магнитные свойства и плотность. Образование никелевого и Ni-Zn-феррита начинается в интервале т-р 650—700°; однофазное состояние достигается после обжига при 1250° и выше. Параметры решетки при повышении т-ры обжига в интервале т-р 1000—1200° увеличиваются, выше — слегка уменьшаются; полное изменение не превышает 0,005Å. На магнитные характеристики Ni-феррита атмосфера обжига заметным образом не влияет. После обжига при 1400° значение $B_m$ достигает 2000 *гс*, $H_c$ 7—10 *э*, $\mu_0$ 29,5; при более высоких т-рах обжига $B_m$ снижается. Ni-Zn-феррит обладает наилучшими характеристиками после обжига в воздушной атмосфере с последующим медленным охлаждением. После обжига при 1400° $B_m$ 4000 *гс*, $H_c$ 0,25 *э*, $\mu_0$ 320. При обжиге смеси $Mn_3O_4$-$Fe_2O_3$ (мол. отношение 1 : 3) в атмосфере азота образование феррита начинается выше 850° и заканчивается при 1250°. В воздушной атмосфере $Mn_3O_4$ при т-ре ~600° окисляется до $Mn_2O_3$, образующей с $Fe_2O_3$ в интервале т-р 600—

950° взаимные твердые р-ры, диссоциирующие при т-ре ~950°. Образование феррита начинается при т-ре ~1000° по ф-ле: $Mn_3O_4 + Fe_2O_3 = 3MnFe_2O_4 + {}^1/_2O_2$. Параметры решетки при образовании Mn-феррита изменяются значительно сильнее, нежели при образовании никелевого и Ni-Zn-феррита. Наилучшие магнитные свойства ($B_m$ 3500 *гс*, $H_c$ 0,88 *э*, $\mu_0$ 200) получаются после обжига в азоте или в воздушной атмосфере с последующим охлаждением на керамич. блоке (время охлаждения 10 мин.). Б. Сомин

33220. **Жаростойкие материалы в современной технике. Францевич** (Жаростійкі матеріали в сучасній техніці. Францевич І. Н.), Вісник АН УРСР, 1957, № 10, 37—44 (укр.)

Обзор по вопросам произ-ва и применения жаростойких металлов и керметов, главным образом в современной авиатехнике и атомной пром-сти. Высокие прочностные характеристики при высоких т-рах имеют керметы, т. е. композиции на основе карбидов на связке из металлов, особенно на основе карбида B и боридов Zr, Ti и Cr. Рассмотрены возможности использования жаростойких материалов для строительства самолетов для сверхзвуковых скоростей. Малый уд. в. Ti (на 40% ниже, чем у жаростойкой стали) и его высокие механич. свойства (выше, чем у стали) обещают Ti большую будущность в самолетостроении; однако жаростойкость Ti не превышает 350—450°. Многообещающими материалами для ракет-снарядов являются армированные стекловолокном или кварцевым волокном фенольные смолы, жаростойкость которых в течение 1—2 мин. достигает 1650—2750°. Рассмотрены также примеры применения керметов, карбидов, силицидов и др. в электротехнике (напр., в металлокерамич. включателях высокого напряжения из псевдосплава W-Cu или Mo-Ag) и для атомной энергетики. С. Глебов

33221. **Кирпичный завод высокой производительности труда. Ширгал Г.,** Строит. материалы, 1957, № 11, 33—35

33222. **Новые испытания кирпича, обожженного в туннельной печи (Нидерланды). Велден** (Recente proefnemingen met Nederlandse metselstenen in een tunneloven. Velden J. H., van der), Klei, 1957, 7, № 10, 321—333 (гол.)

Критерием степени спекания кирпича (К) служила пористость К, которую определяли водопоглощением в вакууме. Обожженный К сортировали на 3 категории по величине водопоглощения: К с 32,5—34,5%, светло-серый К с 34,5—37,5% и темно-серый К с 37,5—40,0%; выход сортамента в зависимости от т-ры (1000—1100°) зоны обжига показан на диаграмме, откуда видно, что такая зависимость для туннельной печи очень близка к таковой камерной печи. К. Герцфельд

33223. **Производство пустотелых камней на новом заводе Gebr. Loehlein в Берлихингене. Розенталь** (Manufacture of perforated bricks at the new brickworks Gerb. Loehlein, Berlichingen. Rosenthal E.), Claycraft, 1957, 31, № 1, 39—42 (англ.)

Описан построенный в 1956 г. в Берлихингене (ФРГ) з-д пустотелых строительных камней (ПСК) производительностью 12 млн. шт. в год. На з-де работает всего 17 рабочих (включая мастера). ПСК готовят из смеси пластичной и тощей глин, взятых в соотношении 1 : 1. Одной из особенностей з-да является применение нового автоматич. резательного аппарата Lingl, отличающегося тем, что в положении резания резательные проволоки направляются и натягиваются в зависимости от скорости выдавливания массы через мундштук ленточного вакуум-пресса для того, чтобы обеспечить четкую отрезку, даже при максим. скорости. В зависимости от длины камня применяют 10, 6 или 3 проволоки, отрезающих 14, 8 или 4 тыс. камней в час соответственно. Для обеспечения равномерного распределения т-ры и влажности по сечению туннельной сушилки осуществлена рециркуляция теплоносителя в горизонтальном и в вертикальном направлениях, благодаря чему возможно вести сушку при высокой влажности и малом объеме теплоносителя. Обжиг ПСК ведут в туннельной печи длиной 70 *м*, сечением 2 × 1,8 *м* при максим. т-ре 1050° для ПСК и при 1100° для облицовочных кирпичей в течение 30—40 час. З-д выпускает ПСК с горизонтальным и вертикальным расположением пустот по отношению к его основанию. В. Злочевский

33224. **10 000 штук высококачественного кирпича в сутки с новой 97-метровой туннельной печи.**— (How interstate gets 10,000 extra brick per day from new 320' tunnel kiln.—), Brick and Clay Rec., 1957 130, № 2, 52—55 (англ.)

Описана расстановка оборудования, его обслуживание и организация контроля процесса произ-ва на одном из механизированных кирпичных з-дов. Т. Ряховская

33225. **Установка для производства кирпича методом полусухого прессования. Финк Л. Е., Руссей В. И.,** Строит. и дор. машиностр., 1957, № 8, 22—25

Описана установка для произ-ва в колхозах и совхозах южных районов СССР пятистенного восьмидырчатого и полнотелого кирпича из глин с карьерной влажностью 10—14% методом полусухого прессования. Установка состоит из приемного бункера, пластинчатого питателя, дезинтегратора, транспортера, глиномешалки и пресса СМ-457. Приведено описание агрегатов. Производительность установки 1000 штук кирпича в час. С. Панич

33226. **Керамические облицовочные плитки. История, сырьевые материалы и составы масс. I. Ванн** (Keramische Wandfliesen. I. Wanie W.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 11, 424—429 (нем.; рез. англ., франц.)

33227. **Размеры и предельные отклонения фальцевой и ленточной черепицы. Попеску** (Dimensiunі şi abateri limita la ţigle cu jgheab trase şi ţigle solzi trase. Popescu Em.), Standardizarea, 1957, 9, № 10, 491—493 (рум.; рез. русск.)

33228. **Свойства и применение материала для мощения. Эйхенбергер** (Propriétés et emploi d'un matériau de revêtement. Eichenberger Robert), Matér. et techn. engins-fusées et aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A., 1956, 301—304 (франц.)

Для мощения дорог, территориальных площадей з-дов и полов производственных помещений во Франции широко применяется клинкерный кирпич «силифер» (С) (Silifer). Сырьем для произ-ва С служит кварцит (так называемый лесс), представляющий собой смесь из $SiO_2$, $Fe(OH)_3$ и гидроалюмосиликата в коллоидальном состоянии. После измельчения, классификации и увлажнения из сырья формуют плиты 110 × 95 × (27 ÷ 40) *мм* или кирпич 210 × 100 × 60 *мм*, которые обжигают в кассетах в туннельных печах. Готовые изделия из С серо-желтого цвета имеют аморфное строение и следующие свойства: об. в. 2 *г/см³*, коэф. расширения $12 \cdot 10^{-6}$, $\sigma_{сж} > 2000$ *кг/см²*, пористость и капиллярность нулевые, высокая морозостойкость. Поверхность С шероховатая, что обеспечивает хорошее сцепление с цементом; С химически устойчив к воздействию щелочей и всех к-т, кроме HF. С в качестве дорожного материала служит 30 лет и более. В. Злочевский

33229. **Тепловой баланс туннельных печей в кирпичной промышленности. Ридель** (Der Wärmehaushalt des Tunnelofens in der Ziegelindustrie. Riedel Rudolf), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 15, 501-507 (нем.)

Приводится тепловой баланс туннельной печи на основании четырехлетнего опыта работы. Отмечается целесообразность применения их для обжига кирпича. При проектировании нужно учитывать специфичность их работы в кирпичной пром-сти. С. Панич

33230. **О будущем туннельных печей для обжига кирпича и сырого шамота в промышленности огнеупоров.** Мюллер (Über die Zukunft des Tunnelofen für das Brennen von Ziegeleierzeugnissen und für das Brennen von Rohschamotte in der Feuerfest-Industrie. Müller Kurt), Ziegelindustrie, 1957, **10**, № 11, 370—371 (нем.)

Сообщается о необходимости внедрения во все отрасли керамич. произ-ва туннельных печей, основными преимуществами которых являются улучшение условий труда рабочих, облегчение контроля и регулирования температурного и газового режима, возможность полной механизации, высокая производительность. Т. Ряховская

33231. **Возможности механизации работ в кольцевых печах.** Восатка (Možnosti mechanisace práce v kruhových pecích. Vosátka V.), Mechanisace, 1957, 4, № 10, 349-352 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Обзор. Рассматриваются транспортные устройства, применяемые в Англии, ГДР и СССР, для загрузки и выгрузки кирпича из кольцевых печей. С. Глебов

33232. **Усовершенствование отбора горячего воздуха из кольцевых печей.** Восатка (Zdokonalení odtahu horkého vzduchu z kruhových pecí. Vosátka V.), Stavivo, 1957, 35, № 10, 398—399 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

На кирпичном з-де Жиденице (г. Брно, Чехословакия) работниками НИИ строительных материалов и НИИ технологии и механизации строительства усовершенствовано и опробовано в эксплуатации переносное устройство (У) для отбора горячего воздуха из остывающих камер кольцевых печей, для последующего его использования в сушилках. У состоит из системы труб с коленами, рассчитанными на соединение с засыпными аппаратами печей; отсасывающие трубы, диам. 12,5 *мм*, соединяются с шурапаратами кольцами с песочным или асбестовым уплотнением. Вся система из 6 отсасывающих труб передвигается на легкой двухколесной тележке от двух рядков шурапаратов к двум следующим; перестановка У с уплотнением требует 10 мин. времени, установление теплового режима отсоса — 4 мин. У снабжено электросигнализацией для автоматич. измерения т-ры воздуха, которая у сушила должна быть равна 150°; при снижении или превышении т-ры автомат подает звуковые и световые сигналы о нарушении режима, после чего обслуживающий персонал переставляет или регулирует У. Эксплуатация У показала, что она достаточно плотна; так, расход воздуха у сушилки оказался равным 10 670 *нм³/час*, а в местах отсоса 11 300 *нм³/час*. С. Глебов

33233. **Обжиг глин для получения изделий с наименьшим отклонением от размеров.** Уэйгел (Calcining clays for better product control. Weigel Robert C.), Ceramic Age, 1957, 69, № 5, 14—16 (англ.)

Предварительный обжиг глин, используемых в произ-ве огнеупорного кирпича, облегчает получение более точных его размеров и степени кривизны, а также способствует улучшению общей отделки кирпича. На з-де Mexico Refractories Co. обжиг глины во вращающейся печи производят до 1370—1538°, в результате которого глины дают усадку от 8 до 15% и теряют от 10 до 14% химически связанной воды. Обжиг ведут во вращающейся печи диам. 2,4, длиной 42,7 *м*, приводимой в движение электромотором мощностью 30 *л. с.* Производительность печи 250 *т* в сутки. Процесс обжига автоматизирован. Обслуживание печи производят 2 человека. Степень обжига материала контролируется определением пористости, уд. веса и объемных измерений при нагревании до различных температур. Г. Масленникова

33234. **Новые огнеупорные материалы для плавки и литья тугоплавких материалов.** Самсонов Г. В., Огнеупоры, 1956, № 3, 122—135; (Nor materiale refractare folosite la topirea şi furnarea metalelor greu fuzibile. Samsonov G. V.), An. Rom.-Sov. Metalurgie şi constr. maşini, 1957, **11**, № 1, 74—88 (рум.)

Обзор. В. К.

33235. **Огнеупорный кирпич и его химические, физические и механические свойства.** Детай (La brique réfractaire et ses caractéristiques chimiques, physiques et mécaniques. Detaille H.), Rev. univers. mines, 1957, **13**, № 10, 637—650 (франц.)

Путем рассмотрения диаграмм состояния системы $Al_2O_3 - SiO_2$ и $SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O$ показано влияние примесей на образование жидкой фазы во время обжига и стеклофазы во время охлаждения, а также влияние наличия стеклофазы на физ.-мех. свойства алюмосиликатных огнеупоров (АО). Изложены результаты определения свойств 4 видов АО, изготовленных в виде образцов по пластичному методу в Национальном ин-те силикатов (Бельгия) из смеси 35% огнеупорной глины + 65% кварцита или обожженного шамота. Опытные АО содержали (I, II, III, IV соответственно) (в вес.%): $Al_2O_3$ 15,57; 21,46; 30,17; 36,88; $SiO_2$ 80,81; 74,02; 64,43; 56,99; $Fe_2O_3 + RO + R_2O$ 2,43; 2,83; 3,26; 3,75. Образцы АО были обожжены при 1350° с выдержкой при этой т-ре в течение 5 час. После обжига были определены следующие свойства АО: об. вес, пористость, огнеупорность, получены кривые линейного расширения до 1000° и кривые сжатия, газопроницаемость, т-ра размягчения под нагрузкой 2 *кг/см²*, текучесть при сжатии и при изгибе при 1350° в течение 2 час., дополнительный рост или усадка при 1350° в течение 2 час., $\sigma_{сж}$, $\sigma_{изг}$ и термостойкость при нагревании до 1200° и воздушном охлаждении. Изменение свойств всех 4 видов АО, отличающихся содержанием $Al_2O_3$, трактуется в зависимости от кол-ва полученной при обжиге жидкой фазы и кол-ва стекловатой фазы, образовавшейся при охлаждении. Наиболее высокие значения модуля упругости при изгибе E (51—62 тыс. *кг/см²*) при 650—700° наблюдались для образцов АО III и IV. В. Злочевский

33236. **Повышение плотности высокоглиноземистых огнеупоров.** Козинский Н. Ф., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, **20**, 156—160

Изучено влияние $TiO_2$ на спекание высокоглиноземистых шихт в заводских условиях. Из шихты состава (в %): технич. глинозема 90,0; часовъярской глины 9,5; $TiO_2$ 0,5 обжигом при 1450 и 1600° был получен плотноформующийся глинозем. Обожженные брикеты подвергались дроблению и помолу с последующей магнитной сепарацией. Помол плотноформующегося глинозема происходил легче, чем помол высокоглиноземистого шамота, получаемого обжигом при 1600° смеси тонкомолотого технич. $Al_2O_3$ 80—90% и 20—10% часовъярской глины. Введение $TiO_2$ в шихту дало возможность получить высокоглиноземистые огнеупоры с повышенной плотностью. Среднее снижение пористости при введении $TiO_2$ составляло 2,65%. Обжиг плотноформующегося глинозема при 1600° обеспечивает получение изделий с высокими качеств. показателями. При этом максим. т-ра при получении плотноформующегося глинозема должна быть равной максим. т-ре обжига изделий. Г. Масленникова

33237. **Исследование известковистых огнеупоров.** Ханада, Кимура, Такахаси, Мураками

(Hanada Mitsuo, Kimura Yoshiyuki, Takahashi Hideo, Murakami Keiichi), Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 738, 153—159 (японск.; рез. англ.)

В качестве сырья для изготовления известковистых огнеупоров применяли мел, известняк и доломит, содержащие соответственно 55,8, 54 и 34% CaO. Для стабилизации Ca- и Ca-Mg-клинкера вводили добавки (1—3%) титансодержащих шлаков с высоким (71,8%) и низким (41,6%) содержанием $TiO_2$. Наилучшее стабилизирующее действие обнаружил последний. Водоустойчивый клинкер (ВК) получен после обжига сырья с добавками при 1600° с выдержкой 20—60 мин. Хим. состав ВК (в вес.%): $SiO_2$ 1,67, $Al_2O_3$ 0,45, $Fe_2O_3$ 0,19, $TiO_2$ 2,11, MnO 0,11, MgO 0,57, CaO 94,94; об. в. 3,08 *г/см*³, кажущаяся пористость 7,2, усадка при обжиге 38,3%. Изготовленные из ВК тигли имели об. в. 2,59 *г/см*³, пористость 22,7%, тепловое расширение при 1000° 1,2%. Испытания показали, что тигли из ВК обладают исключительно высокой шлакоустойчивостью против действия шлаков доменных печей, расплавленных фосфатных удобрений и портланд-цемента. В. Злочевский

33238. **Усовершенствование технологии производства металлургического порошка и магнезитовых огнеупоров на заводе «Магнезит». Панарин А. П.,** Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, **12**, 348—352. Дискус., 379—402

Описывается технология произ-ва, отмечаются ее недостатки и пути дальнейшего совершенствования. Предлагается: разрешить проблему механизированного обогащения сырья в тяжелых суспензиях, в первую очередь для классов 0—40 и 40—130 *мм*; обеспечить очистку дымовых газов при обжиге сырого магнезита улавливанием ⩾90% пыли и найти способы эффективного ее использования; механизировать и автоматизировать на действующих прессах процесс прессования; разработать и осуществить способы произ-ва магнезитовых и хромомагнезитовых изделий в необожженном виде с тем, чтобы исключить или максимально сократить обжиг. Приведена широкая дискуссия по докладу. В. Злочевский

33239. **Свойства огнеупорных материалов. I. Динас. Дамен** (Die Eigenschaften der feuerfesten Baustoffe. I Teil. «Silikasteine». Dahmen Josef), Euro-Ceramic, 1957, 7, № 10, 261—263 (нем.; рез. англ.)

Разбираются вопросы технологии произ-ва динаса и сырье (кварциты). Рассматриваются особенности произ-ва при использовании динаса в мартеновских или коксовых печах. Приводятся общие сведения о полиморфных превращениях $SiO_2$. Н. Синельников

33240. **Производство и служба многошамотного ковшевого кирпича. Кириллова Н. Н., Радина Ю. В., Саковский Д. Я.,** Огнеупоры, 1957, № 8, 348—354

Рассмотрены качеств. показатели и поведение в службе многошамотного ковшевого кирпича (КК), обычного и «каолинизированного», выпускаемого з-дами огнеупорной пром-сти, по данным Гисогнеупора 1956 г. Приведены характеристики качества и свойства КК, выпускаемого различными з-дами. Замена КК пластич. формования многошамотным повысила стойкость футеровки на ∼40%. Стойкость футеровки ковшей и «каолинизированного» многошамотного КК еще на 20—40% выше, чем у обычного многошамотного КК, вследствие повышенного (на 4—5%) содержания в первом $Al_2O_3$. Рекомендован ряд мероприятий для дальнейшего повышения стойкости многошамотного КК. В. Полляк

33241. **Сравнительное изучение огнеупоров Индии по техническим условиям различных стран. Бенерджи, Нанди** (Comparative study of Indian refractories against specifications adopted in different countries. Banerjee J. C., Nandi D. N.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1957, 4, № 2, 85—90 (англ.)

33242. **Изучение огнеупоров для конвертеров. Фукуи,** Нэцу-канри сирё, 1957, № 3, 26—31 (японск.)

33243. **Высокотемпературная воздушная сушка динаса.**— (High temperature air drying of silica brick in newly designed oven.—), Industr. Heat., 1957, 24, № 1, 123—124, 126, 128 (англ.)

Описана конструкция туннельной печи длиной 30,5, высотой 1,8 и шириной 2,3 *м*. Печь предназначена для сушки динаса при 400—415°. Т. Ряховская

33244. **Пластифицированные шамотные и высокоглиноземистые мертели. Цейтлин Л. А., Ракин В. П.,** Огнеупоры, 1957, № 11, 513—519

Исследованы рабочие свойства пластифицированных шамотных мертелей (М), используемых для ответственных участков огнеупорной футеровки тепловых агрегатов, где кладка выполняется с тонкими швами. Для изготовления М использовался обожженный шамот из глин латненской ЛТ-1, кировской К-1 и высокоглиноземистый шамот с содержанием 15% глины. Шамот измельчался до полного прохождения через сито с размерами отверстий 0,5 *мм* (содержание пылевидных фракций <0,088 *мм* — 60—75%). В качестве пластификатора использовалась химически чистая кальцинированная сода и жидкий концентрат сульфитно-спиртовой барды с уд. в. 1,27. Водн. р-р пластификатора вводился в М при смешении шамота с глиной в шаровой мельнице. Установлено, что при введении пластификатора уменьшается примерно в 2 раза кол-во воды, необходимое для затворения М, снижается его усадка при сушке, пористость, огневая усадка и возрастает σ после обжига. Оптимальные рабочие свойства для пластифицированных М, содержащих 15% глины Ч-1, ЛТ-1 или К-1, получены при содержании добавок (в %): сульфитно-спиртовой барды (по сухому весу) 0,07—0,15, соды (по $Na_2O$) 0,05—0,12, что соответствует 0,09—0,20 $Na_2CO_3$. Показано, что пластифицированные М отличаются меньшей газопроницаемостью и лучшей шлако- и металлоустойчивостью. Произ-во пластифицированных шамотных и высокоглиноземистых М для кладки лещадей доменных печей освоено на Семилукском огнеупорном з-де. Г. Масленникова

33245. **О смесительных агрегатах для полусухих шамотных масс. Ларин А. П.,** Огнеупоры, 1957, № 4, 158—164

В результате лабор. исследований и заводских опытов проведен анализ и дана сравнительная оценка эффективности смешивания порошкообразных масс на двухвальных, Z-образных смесителях и в шаровых мельницах как в отношении изменения зернового состава, так и в отношении влияния режима смешивания на плотность сырых и обожженных образцов и их механич. прочности. Даны рекомендации по улучшению конструкций смесителей. Т. Ряховская

33246. **Об огнеупорных материалах для зоны спекания вращающейся цементной печи. Сообщение II. Корундовые огнеупоры на глинистых связках. Ким Вон До, Ким Ен Сан,** Хвахак ка хвахак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1957, **1**, № 5, 272—280 (кор.)

Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 77821.

33247. **Механизация и автоматизация обжига керамических изделий. I ч. Людович** (Mécanisation et automatisation de la cuisson des produits céramiques (1re partie). Ludowici J. W.), Silicates industr., 1957, **22**, № 7—8, 393—403 (франц.)

33248. **Конусные дробилки для дробления и помола огнеупорного сырья. Слепухин А. Г.,** Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, **12**, 424—433. Дискус., 455—472

Применяемые на огнеупорных з-дах СССР щековые дробилки для крупного дробления и трубомельницы для тонкого помола соответствует современным требованиям; машины для среднего дробления малопроизводительны. Описываются конструкция и показатели работы (при дроблении кварцита) инерционных конусных дробилок (КД), разработанных Механобром в 1947—1952 гг. и предназначаемых для среднего дробления. КД обеспечивают получение кварцита, отвечающего по зерновому составу требованиям технологии. Высокая производительность КД (при диам. 1200 *мм* 10 *т/час*, при диам. 1650 *мм* 30 *т/час*) обеспечивает рентабельность и целесообразность их установки не только для помола кварцитов, но и других твердых огнеупорных материалов (шамота, ферросилиция и высокопрочного шамота, обожженного при повышенных т-рах).

В. Злочевский

33249. **Формование керамических изделий с помощью гидростатического прессования. Бест, Прауд-фут** (Forming ceramic shapes using hydrostatic pressing. Best P., Proudfoot E.), Industr. Chemist, 1957, **33**, № 391, 448—451, 456 (англ.)

Описан технологич. процесс изготовления керамич. изделий из разнообразных материалов путем гидростатич. прессования. Изделия получаются различной формы с высокой прочностью и постоянной плотностью сырца. Оптимальное соотношение размеров зерен является необходимым требованием для порошков, подлежащих прессованию. В качестве пластификатора рекомендуется 10%-ный р-р метилметакрилата в этилендихлориде. Непроницаемые химически инертные эластичные формы были изготовлены из поливинилхлорида. Качество таких форм не ухудшалось после 5-кратного использования под давл. до 1750 *кг/см²*. Засыпку и уплотнение порошка с помощью вибратора производили после жесткого закрепления внутренней и внешней форм. Во избежание ухудшения прочности сырца и уменьшения давления прессования необходимо герметично закрывать порошок в форме. Давление прессования 700—2100 *кг/см²*. Для прессования применяли камеру Бриджмена, заполняемую жидкостью, обладающей сжимаемостью в 7% при 2100 *кг/см²*. Изделия, отпрессованные снаружи, легко снимаются с пуансона без какого-либо нарушения их формы. Изделия, спрессованные изнутри, можно извлечь из матрицы, если опустить последнюю в кипящую воду или подвергнуть нагреванию до 100° в печи с небольшой выдержкой при этой т-ре. Описанным методом получены изделия разнообразной формы из $ZrO_2$, $ThO_2$, $CaF_2$, $MgO$, $Al_2O_3$, $CaZrO_3$ и $UO_2$. Главным преимуществом этого метода является высокая прочность сырца, позволяющая резать, сверлить, обтачивать на токарных станках изделия до обжига. Метод позволяет получать (в целях экономии) двухслойные изделия, внутренний слой которых представляет собой чистый материал, а внешний — загрязненный, а также термостойкие изделия с внешним пористым слоем. С помощью этого метода можно получать также пористые изделия, как мембраны, фильтры и т. п. Обжиг сформованных изделий производится либо в вакууме, либо на воздухе.

В. Кушаковский

33250. **Применение противоточной мешалки Эйриха и соображения о разработке автоматических агрегатов. Эйрих** (The application of Eirich Counter-Current Mix Mullers with particular consideration to the development of automatic production units. Eirich G.), J. Canad. Ceram. Soc., 1957, **26**, 40—47 (англ.)

Рассмотрены вопросы применения в керамич. пром-сти противоточной мешалки (М) Эйриха, в том числе М с автоматизацией загрузочно-смесительных операций. Способ и степень автоматизации М следует выбирать в зависимости от свойств сырья и особенностей технологич. процесса. Указана примерная схема автоматизации процессов подготовки массы в М с непрерывной ее подачей на прессы: транспортер — бункеры — весовой питатель — М — круглый питатель.

В. Злочевский

33251. **Гидравлическая схема управления механизмами туннельных печей и сушилок. Лебедев А.,** Строит. материалы, 1957, № 11, 32

33252 С. **Керамические бытовые изделия** (Užitková keramika). Чехосл. стандарт, ČSN № 724910, 1957 (чешск.)

---

33253 П. **Способ удаления металлических частиц из керамической массы. Хаген** (Verfahren zur Unschädlichmachung von metallischen Bestandteilen in einer keramischen Masse. Hagen Hans-Werner) [Soest-Ferrum Apparatebau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ № 954581, 20.12.56

Способ удаления металлич. частиц (продуктов износа технологич. оборудования) из керамич. массы, отличающийся тем, что эти частицы подвергаются воздействию электромагнитного поля высокой частоты, разогревающего их до т-р выше т-ры плавления. Нагрев может быть осуществлен индукционным или емкостным методом в коротко-ультракоротковолновом или дециметровом диапазоне, соответственно малой величине среднего размера частиц (0,1—0,01 *мм*). По сравнению с существующими магнитными методами извлечения железных частиц предлагаемый метод имеет то преимущество, что позволяет обезвреживать немагнитные частицы, в частности — продукты износа марганцевистой износостойкой стали. Приводятся описание и схема механизированной обработки керамич. массы ВЧ-токами.

Б. Сомин

33254 П. **Получение титаната кальция. Меркер** (Preparation of calcium titanate composition. Merker Leon) [National Lead Co.]. Пат. США 2751279, 19.06.56

Изготовление тонко-дисперсного высокой степени чистоты титаната кальция, используемого для получения монокристаллов, состоит в смешении р-ров сульфата Ti и сульфата Ca, выпаривании смеси до выделения $SO_3$, осаждении двойной соли $[CaTi(SO_4)_3]$, фильтровании и сушке полученного осадка, и его прокаливании при повышенных т-рах до разрушения сульфата и образования титаната кальция. Р-р сульфата Ti можно получать растворением тонкоизмельченной $TiO_2$ в конц. $H_2SO_4$, содержащей сульфат аммония. Т-ра прокаливания двойной соли находится в интервале 1100—1500°.

А. Черепанов

33255 П. **Материалы для магнитных сердечников из окислов металлов. Такэи, Сугимото, Окамото** [Кабусики Кайся Кагаку Кэнкюсё]. Японск. пат. 4634, 7.07.55

К смеси порошка, применяемой при изготовлении известных в настоящее время ферритовых магнитных сердечников системы $Fe_2O_3 — CuO — ZnO$, $Fe_2O_3 — MnO — ZnO$, $Fe_2O_3 — NiO — ZnO$ и др., добавляют 0,01—1,0 вес.% $As_2O_3$, $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$ или их смесь. Все это тщательно перемешивают, формуют и прокаливают до их спекания. Полученные таким образом магнитные сердечники обладают высокими магнитными свойствами. Примеры: 1) В смесь порошка состава (в вес.%): CuO 14,5, ZnO 19,5 и остальное Fe добавили в различных пропорциях, в пределах 0,01—1,0%, $As_2O_3$, $Bi_2O_3$ и $Sb_2O_3$. Всю смесь тщательно перемешали до получения однородной массы, отформовали в виде цилиндрич.

стержней и прокалили при 1050°. В результате во всех случаях получили магнитные сердечники с весьма высокими показателями начальной и максим. магнитными проницаемостями, высокой плотностью магнитного потока, большой остаточной намагниченностью и небольшой коэрцитивной силой. Лучшие результаты получены при добавлении $As_2O_3$, $Bi_2O_3$ и $Sb_2O_3$ в пределах 0,01—0,7 вес.%. 2) В смесь порошка состава (в вес.%): MnO 18, ZnO 14, остальное $Fe_2O_3$, добавили указанные в примере первом добавки, все это тщательно перемешали, отформовали и обожгли при 1350°. М. Гусев

**33256 П. Материалы для магнитных сердечников из окислов металлов. Т а к э и, С у г и м о т о, О к а м о т о** [Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 4379, 27.06.55

Берется смесь состава (в вес. ч.): $Fe_2O_3$ 60—75, MnO 6—20 и ZnO 10—25. К смеси добавляют $As_2O_3$, $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$ от 0,05 до 1% или их смеси. Все это тщательно перемешивают и спекают при 1200—1450°. Добавки $As_2O_3$, $Bi_2O_3$ и $Sb_2O_3$ увеличивают первоначальную и максим. магнитные проницаемости сердечников, повышают остаточную намагниченность и плотность магнитного потока и уменьшают коэрцитивную силу сердечников. М. Гусев

**33257 П. Магнитные материалы для сердечников из окислов металлов. Т а к э и, С у г и м о т о, О к а м о т о** [Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 2226, 31.03.55

Берется смесь (в мол.%): NiO 10—40, ZnO 12—39, окиси железа 40—60, к которой добавляют 0,01—0,1 вес.% $As_2O_3$, $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$ или их смесь. Кроме того, для улучшения магнитных свойств сердечников к указанной выше смеси могут быть добавлены в соответствующем кол-ве CuO, MnO, MgO, CdO, CoO, ThO, TiO, ZrO и BaO. Смесь тщательно перемешивается, формуются изделия и обжигаются при 1200—1450°. Полученные сердечники обладают высокой первоначальной магнитной проницаемостью. Добавки $As_2O_3$, $Bi_2O_3$ и $Sb_2O_3$ способствуют значительному увеличению максим. магнитной проницаемости сердечников, резкому понижению коэрцитивной силы, повышают остаточную намагниченность и способствуют увеличению плотности магнитного потока при напряжении магнитного поля в 15 *э* и только лишь в незначительной степени уменьшают коэф. усиления по напряжению. М. Гусев

**33258 П. Огнеупоры и способ их производства. М и т р а** (Refractory and process for making same. M i t r a H i m a n s u K.). Пат. США 2759833, 21.08.56

Предложено изготовлять высокоогнеупорные изделия из шихты состава (в вес. ч.): гидросиликат Mg (дунит или серпентин) с содержанием ~42% $SiO_2$ и 36% MgO 1,0, аморфная MgO (магнезит или брусит) 0,325—0,49 и высокосортный хромит, вводимый в таком кол-ве, чтобы содержание $Cr_2O_3$ в готовом огнеупоре составляло 5—22,5%. После смешения тонкоизмельченных компонентов шихту обжигают при 1595—1680°. Огнеупоры не деформируются при 1700° под нагрузкой 2 *кг/см²*. В. Злочевский

**33259 П. Огнеупоры и способ их производства. М и т р а** (Refractory and process for making same. M i t r a H i m a n s u K u m a r). Пат. США 2759835, 21.08.56

Предложено использовать при произ-ве форстеритовых огнеупоров (ФО) низкоогнеупорные гидратные руды (напр., дунит или серпентин), у которых п. п. п. составляет ~12%; содержание $SiO_2$ ~ 42%, MgO 36%, мол. отношение MgO : $SiO_2$ = 1,29, огнеупорность 1400—1465°. ФО готовят из шихты, состоящей из 1 вес. ч. руды и 0,21—0,315 вес. ч. аморфной MgO (магнезит или брусит); компоненты применяют в тонкоизмельченном виде и их смесь обжигают при 1595—1680°. Огнеупоры не деформируются при 1700° под нагрузкой 2 *кг/см²*. В. Злочевский

**33260 П. Огнеупоры и способ их производства. М и т р а** (Refractory and process for making same. M i t r a H i m a n s u K u m a r). Пат. США 2759834, 21.08.56

Предложен способ произ-ва высокоогнеупоров из низкосортных хромитов с высоким содержанием $SiO_2$, содержащих (в вес. %): $SiO_2$ 20—43, MgO 5—13, FeO + + $Al_2O_3$ 22—27, $Cr_2O_3$ 27—34; огнеупорность < 1580°. Шихту составляют из 1 вес. ч. хромита и 0,375—1,0 вес. ч. аморфной MgO. Смесь обжигают при 1595—1680°. Отмечено отсутствие деформации при 1700° под нагрузкой 2 *кг/см²*; высокая стойкость при взаимодействии с окислами Fe; при испытании кирпичей под нагрузкой при 1450° сжатие 0,48%. В. Злочевский

**33261 П. Производство легковесных теплоизоляционных огнеупоров. Н а к а м у р а** [Асахи сэкимэн когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4040, 14.06.55

Диатомит, гашеную известь и асбестовое волокно размешивают с водой, доводят до кипения, разливают по формам, помещают в автоклав, где вновь нагревают водяным паром, после чего сушат. Пример. Смесь из (в вес. %): диатомита 75, $Ca(OH)_2$ 20, асбестового волокна 5, разбавляют водой (1 в. ч. на 10 в. ч. $H_2O$), нагревают при перемешивании до 100° 1 час, разливают по формам, пропаривают в автоклаве под давл. 3 *кг/см²* 3 часа, после чего изделия сушат. Свойства изделий: об. вес.— 0,35 *г/см³*, $\sigma_{изг}$ 8,7 *кг/см²*, коэф. теплопроводности при 100° 0,069 *ккал/м час град*. М. Гусев

**33262 П. Огнеупоры с глазурным покрытием. И т о, У с и г о м э.** Японск. пат. 2182, 26.03.56

На поверхность глиноземистых нейтр. или основных огнеупоров наносится слой толщиной 0,5—3 *мм* основного материала, содержащего (в %): $SiO_2$ 35—50, CaO 25—40 и MgO 10—20. Хорошо перемешанную смесь доломита, гашеной извести, Mn, дунита и глины (хим. состав в %: $SiO_2$ 46,2, CaO 29,5, $Fe_2O_3$ 4,4, MnO 1,6, $Al_2O_3$ 2,7, MgO 15,0) или смесь доломита, глины, Mn и каолина (хим. состав в %: $SiO_2$ 40,0, CaO 33,0, $Fe_2O_3$ 5,0, MnO 3,0 $Al_2O_3$ 3,0 и MgO 16,0) наносят в виде порошка или пасты толщиной 0,5—3,0 *мм* на поверхность огнеупоров, соприкасающуюся с расплавленным металлом или шлаком. Затем обжигают при 900° до расплавления глазури. Срок службы огнеупоров, покрытых глазурью, в 3—4 раза больше, чем у обычных непокрытых глазурью огнеупоров. Применяются также огнеупоры для внутренней футеровки реторт, доменных и сталеплавильных печей. М. Гусев

**33263 П. Изготовление губчатого точильного камня. Х о р и э.** Японск. пат. 644, 31.01.56

К воде добавляют поверхностно-активный пенообразователь и тщательно перемешивают его с водой до образования пены. Отдельно берется синтетич. или натуральная смола или же другие синтетич. или натуральные высокомолекулярные в-ва, к ним добавляют портланд-цемент, гипс или другие неорганич. связующие в-ва или их смеси. К р-ру добавляют какой-либо полировальный материал, напр. карборунд. Смесь перемешивают с первой смесью, почти в равной пропорции, до получения однородной массы. К полученной массе добавляют какое-либо в-во, способствующее отвердеванию, или же оставляют в покое до полного отвердения без добавки. Выбор отвердевающего агента и вопрос о необходимости добавления его зависят от характера связующего в-ва. Пример. На 50 *см³* карбамидной смолы добавляют 300 *г* карборунда с размером зерен 220 меш, все это тщательно перемешивают, добавляют примерно такое же кол-во вспененного р-ра (японск. пат. 197284). Все это вновь тщательно перемешивают до получения однородной массы, к которой добавляют в качестве ускорителя твердения 10 *см³* хлористого аммония и разливают по формам. После этого оставляют на 5 час. в покое при

60°, через 5 час. вынимают из формы и получают искусств. точильный камень. М. Гусев

33264 П. **Изготовление искусственного шлифовального камня. Исгуро.** Японск. пат. 645, 31.01.56

К наждачному порошку № 46 добавляют 2—10% (от кол-ва порошка) продукта первичной конденсации фенольной смолы. Всю смесь в течение нескольких минут тщательно перемешивают в мешалке и зерна наждачного порошка покрываются тонкой пленкой фенольной смолы. Затем добавляют 20% связующего в-ва, содержащего, напр. (в %): полевого шпата 40, кремния 30 и глины 30. Вновь всю смесь в течение нескольких минут тщательно перемешивают и связующее в-во равномерно и прочно приклеивают к смолистой пленке, покрывающей зерна наждака. Каждое из зерен таким образом оказывается покрытым тонкой пленкой смолы с приставшим к ним связующим в-вом. Эту смесь помещают в металлич. форму и формуют под давлением. После формовки помещают в печь и обжигают при 1350—1400°. Смола выгорает и получается высококачественный искусств. шлифовальный камень. Вместо продуктов первичной конденсации фенольной смолы может быть добавлено 4—5% р-ра смолы, состоящего из 10 ч. манильского копала, 100 ч. смешанного р-рителя (смесь терпена с бензолом) и 2 ч. льняного масла или 4—5% р-ра, состоящего из 20 ч. ацетатцеллюлозы и 100 ч. смешанного р-рителя (смесь ацетона с этанолом). М. Гусев

---

См. также: Выращивание монокристаллов $BaTiO_3$ 31583. Термодинамич. теории сегнетоэлектрич. св-в титаната Ва 31677. Эффективность мер по снижению конц-ии пыли на предприятиях произ-ва огнеупоров 33018

## *Стекло*

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

33265. **Применение кремнефтористого натрия в стеклоделии. Даувальтер А. Н.,** Легкая пром-сть, 1957, № 8, 23—25

Кремнефтористый натрий ($Na_2SiF_6$) дешевле и в хим. отношении более постоянен, чем криолит. В качестве глушителя применяют $Na_2SiF_6$ совместно с глиноземом. $Al_2O_3$ можно вводить в состав стекла через природные минералы, огнеупорную глину, полевой шпат, пегматит. Соотношение $Al_2O_3 : Na_2SiF_6$ должно быть $\geqslant 1:5,5$. В заглушенные фтором стекла вводят 6—9% CaO; можно применять также ZnO, PbO или BaO. При варке сульфатных опаловых стекол $Na_2SiF_6$ в кол-ве 2—3% усиливает глушение. $Na_2SiF_6$ может применяться в качестве кристаллизатора, напр., при варке селеновых рубинов. $Na_2SiF_6$ может быть применен в качестве ускорителя варки стекла, а также в качестве осветлителя. $Na_2SiF_6$ способствует растворению глиноземистого стекла, что уменьшает свилистость стекла.

Н. Павлушкин

33266. **Стекла с высоким содержанием висмута и свинца. Бреховских С. М.,** Стекло и керамика, 1957, № 8, 1—4

Проведено исследование стекол в системе $B_2O_3$—$PbO$—$SiO_2$ и определена их поглощательная способность по отношению к γ- и рентгеновским лучам. Варка стекол проводилась в силитовой печи при 850—950°. Из расплавов с содержанием 5% $SiO_2$ при очень быстрой отливке и охлаждении могут еще быть получены стекла. При отливке стекла в металлич. форму быстро охлажд. слои на глубину 2—3 *мм* образуют прозрачное слегка желтоватое стекло, а глубинные слои — закристаллизовавшуюся массу. Расплавы, содержащие 10% $SiO_2$, представляют устойчивые стекла, не кристаллизующиеся при отливке. Плотность исследованных стекол находилась в пределах 4,31—8,05 *г/см*³. Коэф. ослабления γ-лучей (*см*⁻¹) при энергии их 0,5108 *Мэв* составлял 0,62—1,21; при энергии 1,25 *Мэв* 0,27—0,51; при энергии 4,086 *Мэв* 0,17—0,32; при энергии 5,108 *Мэв* 0,17—0,33. Коэф. ослабления тепловых нейтронов 0,18—0,31. Коэф. ослабления быстрых нейтронов при энергии 2,0 *Мэв* 0,17—1,1; при энергии 6,0 *Мэв* 0,07—0,48. В результате исследования синтезированы новые составы стекол с плотностью 7—8 *г/см*³. Н. Павлушкин

33267. **Вязкость расплавов горных пород и силикатов. Эйлер, Винклер** (Über die Viskositäten von Gesteins- und Silikatschmelzen. Euler Robert, Winkler Helmut G. F.), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 8, 325—332 (нем.; рез. англ., франц.)

Измерена вязкость большого числа расплавов горных пород (ГП), минер. ваты, стекловолокна, технич. стекол и др. силикатов. Из числа ГП исследовались андезиты, керсантит, тефрит, базальты, оливино-базальт, а также стекла для произ-ва волокна, оконные и бутылочные стекла и искусств. силикаты типа кислых или основных шлаков. Вязкость измерялась на усовершенствованном торсионном вискозиметре с двумя коаксиальными цилиндрами. Определялись вязкости от 10 до 4000 *пуаз* в интервале т-р до 1500°. Из результатов измерений рассчитаны значения энергии активации вязкости, позволяющие сделать некоторые заключения о структуре соответствующих силикатных расплавов. Показано, что при содержании суммы окислов $[SiO_2 + Al_2O_3]$, превышающей 60 мол.%, величина энергии активации, а следовательно и строение силикатов, связана со значением катион-кислородного соотношения $[SiO_2 + Al_2O_3]/O$ в ат.%. При содержании суммы $[SiO_2 + Al_2O_3] > 60$ мол.% вышеуказанная зависимость исчезает, что объясняется возрастающим влиянием остальных катионов. Библ. 28 назв. В. Полляк

33268. **Автоматическая установка для исследования механических свойств стекол при высоких температурах. Блемон, Де-Баст** (Une installation automatique pour l'étude des propriétés mécaniques du verre aux hautes températures. Blaimont G., De Bast J.), Silicates industr., 1957, 22, № 4, 205—212 (франц.)

Описываются полностью автоматизированные приборы для измерения в интервале т-р до 600° деформации стекла под постоянной нагрузкой, а также при переменной нагрузке в зависимости от времени (определение релаксации). Приводятся фотографии приборов и схемы автоматич. управления. В. Полляк

33269. **Ошибки при определении термического расширения стекол.—** (Errors in the determination of thermal expansion.—), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 194, 70P—82P (англ.)

Для изучения возможных отклонений при определении коэф. теплового расширения были проведены измерения в 11 разных лабораториях. Измерялся коэф. теплового расширения платины и стекла по установленным условиям. Применялись печи горизонтального или вертикального типа с различным диаметром трубы. Удлинение образцов регистрировалось с помощью зеркальной шкалы или калибра с циферблатом. При определении теплового расширения стекла образцы шириной 0,5 *см* и длиной 11 *см* были вырезаны из листового стекла, которое тщательно отбиралось по гомогенности. Образцы затем отжигались путем выдержки при 560° в течение 1 часа и последующего охлаждения со скоростью 1 град/мин до 400°. В каждую лабораторию было послано по 2 образца. В результате измерений установлено, что внутрилабораторные отклонения составляют $0,06 \cdot 10^{-6}$, а междулабораторные $0,14 \cdot 10^{-6}$. Н. Павлушкин

**33270. О качественном контроле производства стеклянных бутылок. Маргатройд** (A note on the application of quality control to the manufacture of glass bottles. Murgatroyd J. B.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1957, 4, № 1, 21—23 (англ.)

Обсуждаются вопросы качеств. контроля произ-ва бутылок машинным способом. Указывается, что качеств. контроль может дать хороший эффект, если он применяется к изделиям, уже прошедшим начальную отбраковку на произ-ве. Н. Павлушкин

**33271. Контроль состава стекла посредством измерения плотности. Шарма** (Control of glass composition through density measurements. Sharma K. D.), Centr. Glass. and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, 3, № 3, 125—129. Discuss. 129—130 (англ.)

Наиболее простым и точным способом контроля стекломассы является наблюдение за постоянством ее плотности, которую можно определять с точностью ±0,0001 *г/см³*. Обычно изменение плотности на 0,001 *г/см* соответствует изменению содержания одного из компонентов на 0,1%, в то время как пределом точности хим. анализа можно считать 0,2%. Для текущего контроля произ-ва удобен иммерсионный метод. В качестве иммерсионных жидкостей используются: бромоформ, пентахлорэтан, бромнафталин. Для контроля берутся куски одного и того же участка изделий, одной и той же степени отжига. Отобранные куски гомог. стекломассы служат в качестве эталона. В случае необходимости определяется абс. значение плотности и наносится на график. Отклонение в значениях плотности до ±0,0030 считается допустимым, большее отклонение является признаком значительного изменения состава. Увеличение содержания CaO весьма сильно изменяет плотность; меньшее увеличение плотности наблюдается при колебаниях в содержании $Na_2O$ и $Al_2O_3$. Приведена таблица отклонений плотности в зависимости от изменения содержания отдельных окислов в стекле обычного состава.
Н. Павлушкин

**33272. Опыт применения люминесцентного индикатора для изучения поверхностных потоков стекломассы в ванной печи. Полляк В. В., Гричевская Р. И., Стабровская П. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 37, 44—49

Исследовалась скорость прохождения стекломассы (С) от засыпочного кармана до зоны температурного максимума и от заградительной лодки до машин. Для этого использовалось явление люминесценции, вызываемое активаторами свечения, напр. двуокисью церия, которая вводилась через промышленный препарат — полирит (П), представляющий собой смесь редкоземельных окислов. При изучении потоков на участке студка — выработка в С спускались куски стекла, содержащие двуокись церия. На участке движения С от загрузочного кармана до зоны температурного максимума вводилось 0,4% двуокиси церия через П. Появление люминесценции было впервые отмечено между 3-й и 4-й парами горелок через 1 час после начала поступления в печь шихты с П. Скорость движения люминесцирующей С на участке карман — 3—4 горелки 12,05 *м/час*, а на участке карман — температурный максимум 6,85 *м/час*. Проверка скорости движения С на участке заградительные лодки — машины показала, что скорость потока С составляет ∼1,8 *м/час*.
Н. Павлушкин

**33273. Применение основных огнеупоров в насадках регенераторов стекловаренных печей. Уокер** (Use of basic refractories in glass tank checkers. Walker Henry E.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 9, 355—357 (англ.)

Приводятся результаты многолетних испытаний (16—17 лет) службы огнеупоров в насадках регенеративных камер стекловаренных печей по произ-ву оконного стекла, а также об успешном использовании в кладке регенераторов основных огнеупоров (ОО), непрерывный срок службы которых достигал в отдельных случаях от 40 месяцев до 4 лет. Основными преимуществами ОО являются длительный срок их службы, малая засоряемость насадок отдельными кусками ОО и легкость удаления последних из канала. Недостатки: высокая стоимость, значительно больший объем насадок, чувствительность к атмосферным воздействиям, унос тягой легких частичек ОО, хим. взаимодействие с некоторыми типами огнеупора и с уносимой шихтой. А. Бережной

**33274. Опыты изготовления стеклоплавильных горшков методом отливки. Голленхофер, Каня** (Próby produkcji donic metodą odlewania. Gollenhofer Andrzej, Kania Krystyna), Szkło i ceram., 1957, 8, № 10, 268—271 (польск.)

На Оленегорском оптич. з-де (ПНР) были проведены лабор. опыты по отливке шамотных стеклоплавильных горшков, емк. 10 *л* для варки оптич. стекла из импортного сырья: каолина, обожженного шамота и боя горшков. Состав 2 использованных масс (вес.%, I и II массы, соответственно): огнеупорная глина 38, 26; шамот 23, 30; молотый бой 27, 18; каолин 12, 16; фарфоровый бой 0, 10; максим. размер зерен шамота 1,5 *мм*, кол-во мелочи < 0,3 *мм* 51—70%. Для разжижения литейного шликера, влажностью 22—24%, добавляли жидкое стекло + $Na_2CO_3$. Массу готовили в мешалке в течение 6 час. при 60 об/мин, выстаивали 24 часа, контролировали ее вязкость вискозиметром вращения, а затем отливали из шликера горшки в разборные гипсовые формы (из 4 ч.). Через 2 суток после отливки вынимали сердечник формы, через 3 суток разбирали форму полностью; сушка горшков на гипсовом поддоне длилась 4 недели при 20—35°. После обжига горшков при 1300° кажущаяся пористость их составляла 12,9—14,5%. Горшки работали при плавке оптич. стекла удовлетворительно. С. Глебов

**33275. О приэлектродных явлениях в стекле. Першиц Я.**, Уч. зап. Псковск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 4, 269—282

Анодный слой, на который действует электрич. поле, связан с подходом ионов к аноду и не может распространяться сколько-нибудь значительно в глубь диэлектрика, независимо от созданного в нем поля. В результате исследований, проведенных с различными диэлектриками, следует, что характер приэлектродных (прианодных) явлений одинаков для всех формующихся диэлектриков, эти явления должны быть связаны с перемещением ионов, но не могут объясняться простым некомпенсированным движением катионов, а также предполагается, что в образовании слоя особую роль играет кислород, выделяющийся на аноде при электролизе. Н. Павлушкин

**33276. Процесс горения и теплопередача в стекловаренной ванной печи. Саваи, Кунуги** (On the combustion and heat transmission in a glass tank furnace. Sawai Ikutaro, Kunugi Masanaga), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1956, 34, № 3, 142—164 (англ.)

Приводится классификация видов пламени. С целью определения интенсивности и масштаба турбулентности диффузионного пламени исследовался процесс горения с помощью жидкостной и газовой моделей. На жидкостной модели выявлялось строение открытой струи, т. е. имитировался процесс горения в условиях диффузионного смешивания в ламинарном и турбулентном потоках, в случае открытого пламени. Экспериментирование на газовой модели позволило получить профили конц-ии и скорости для разных расстояний от горелки и обнаружить выравнивающ

действие турбулентной диффузии. В результате экспериментирования со сжиганием топлива в прямоугольной камере с раздельным подводом воздуха и газа построены профили конц-ии $H_2$, O и $CO_2$, а также т-р на различном расстоянии от горелок; замечено, что зона горения располагается при максимуме кривой для $CO_2$, а максимумы всех кривых удалены от стен ванны. Объясняется причина влияния избытка воздуха на длину факела. Приводится ф-ла для вычисления средней конц-ии в любом поперечном сечении по оси продвижения фронта пламени, а также простая ф-ла для вычисления средней т-ры в вертикальных сечениях в любой точке оси движения пламени; уточняется понятие «печной т-ры» и дается пример ее вычисления. Рассматривается ф-ла для определения расхода топлива. Библ. 17 назв. В. Роговцев

33277. **Некоторые аспекты явлений в области трансформации стекол. Винтер-Клейн** (Certains aspects du phénomène de la transformation du verre. Winter-Klein Aniuta), Verres et réfract., 1957, 11, № 2, 71—88. Discuss. 88. (франц.)

Рассматривается вопрос о том, соответствует ли изменение свойств, происходящее в области трансформации (ОТ) стекол (С), изменениям структуры С или же оно может быть объяснено «фактором времени», т. е. замедленной мол. релаксацией в условиях резкого возрастания вязкости. Излагаются эксперим. и теоретич. аргументы, выдвигаемые сторонниками обеих точек зрения, и приводятся данные опытов, поставленных в целях выяснения действительной природы ОТ. Определялось изменение показателя преломления древних С, насчитывающих 2500-летнюю давность, в зависимости от т-ры; такие же измерения были проведены на спец. сваренных С аналогичного хим. состава, а также на переплавленном древнем С. Изменение показателя преломления для всех С подчиняется одинаковой закономерности, причем кривая изменения характеризуется перегибом в одной и той же области т-р. Доказано действительное наличие ОТ и превращений, протекающих независимо от «фактора времени». На ряде примеров изменения свойств (термич. эффекта, отношения теплопроводности к теплоемкости, энергий активации, уд. теплоемкости, парамагнитного резонанса) показано, что в ОТ изменяется термодинамич. равновесие С; высказывается предположение, что в ОТ прекращается вращательное движение молекул. В. Полляк

33278. **Конденсация сульфата натрия и производство стекла. Пенья-де-Кастро** (La condensation de sulfate de soude et la fabrication du verre. Peña de Castro Juan Ernesto), Verres et réfract., 1957, 11, № 2, 89—93 (франц.)

Рассматривается механизм образования налета сульфата натрия на холодильниках, помещенных в газовой зоне и в выработочных частях ванных печей для произ-ва листового стекла. Выдвигается новая теория механизма образования налета: при сульфатном составе, в присутствии восстановителя — углерода, в стекломассе образуется молекулярно-дисперсный металлич. натрий, являющийся продуктом восстановления углем силикатов натрия. В области т-р 800—1000° $Na^+$, присутствующий на поверхности стекломассы в зоне выработки, окисляется до перекиси $Na_2O_2$ и в свою очередь окисляет $SO_2$ по р-ции $Na_2 + O_2 \rightarrow Na_2O_2$; $Na_2O_2 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_4$. Для устранения образования налета рекомендуется пользоваться в шихте миним. добавками восстановителя. Библ. 4 назв. В. Полляк

33279. **О «лодочных» пузырях. Хольмберг** (Om «dyseblåser» Holmberg Morgan), Glastekn. tidskr., 1957, 12, № 3, 75—77, 85 (норв.)

Рассматриваются причины образования поверхностных «лодочных» пузырей на листовом стекле вертикального вытягивания. Особое значение приписывается железистым включениям в огнеупоре лодочек и восстановительному характеру газовой среды при их обжиге. Библ. 3 назв. В. Полляк

33280. **Новые усовершенствования в производстве стеклянной посуды. Приндл** (New developments in glass containers. Prindle W. R.), Glass Packer, 1957, 36, № 4, 39—41, 53 (англ.)

В процессе службы на изделии из стекла появляются различные царапины, которые приводят к сильному уменьшению прочности изделия. За последние несколько лет для защиты поверхности стеклянных изделий применяют различные органич. пленки, которые действуют подобно смазке по отношению к царапающему действию различных агентов. Так, сопротивление сжатию после абразивной обработки пивных бутылок, покрытых пленкой парафина, возрастает почти в полтора раза по сравнению с обычными бутылками, а сопротивление удару возрастает более чем в два раза. Успешно применяются для защиты поверхности стеклянных сосудов полиэтиленгликоль, полиоксиэтилен, моностеарат и различные кремнийорганич. соединения. Защитные покрытия используются также для поверхностного окрашивания стеклянных сосудов, которые применяются для хранения различных нестойких к облучению в-в, напр. лекарств. Под влиянием сильной радиации некоторые стекла с добавками редких земель меняют свой цвет; это явление используется в произ-ве некоторых сосудов для получения различных надписей, напр. торговых марок. Н. Павлушкин

33281. **Об окрашивании стекла теллуром. Хасэгава, Кавакубо** (Über die Glasfärbung mit Tellur. Hasegawa Yasushi, Kawakubo Syoitu), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 8, 332—335 (нем.; рез. англ., франц.)

Окрашивание стекла (С) Те происходит главным образом при восстановительных условиях варки и обусловлено образованием полителлуридов. Исследовалось окрашивание 2,3 и 4-компонентных С, содержащих $SiO_2$, $B_2O_3$, CaO, $K_2O$, $Na_2O$, а также небольшие добавки $Al_2O_3$, ZnO, $As_2O_3$ и органич. восстановителей. Окраска определялась по 3-цветному графику и спектральному поглощению в видимой области. При сильно восстановительных условиях варки (восстановитель — металлич. Al) силикатные С окрашиваются Те в цвета от коричневого до красно-фиолетового. Максимум поглощения имеет место в области длин волн 480—490 $m\mu$ и соответствует такому же максимуму спектрального поглощения р-ра Те в конц. едком кали. Натриевые С окрашиваются Те в тона от коричневого до красно-коричневого. Наиболее действенным восстановителем для Те оказался алюминиевый порошок. Библ. 6 назв. В. Полляк

33282. **Термостойкие стекла КС-16 и КС-18. Китайгородский И. И., Артамонова Н. В.,** Стекло и керамика, 1957, № 7, 7—8

Авторы синтезировали ряд стекол (С) в системе $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ с коэф. расширения в пределах $33{,}0—24{,}8 \cdot 10^{-7}$. Для снижения вязкости высокоглиноземистых С в их составы вводилась $Li_2O$ в кол-ве 1—1,5%. Шихта эксперим. С состояла из х. ч. материалов с применением тонкомолотого кварцевого песка (КП). С варились при 1600—1620° с выдержкой от 6 до 8 час. Лучшие С КС-16 и КС-18 были сварены в ВЧ-печи. На КП обычной зернистости при 1640° наблюдалось неполное осветление и частичный непровар, на тонкомолотом КП удовлетворительное осветление происходило при 1580°. С КС-16 и КС-18 имеют т-ру размягчения 690—710°, коэф. теплового расширения 25,6—28,4 и удовлетворительную хим. стойкость. Склонность к кристаллизации у этих С наблюдается в интер-

вале т-р 1100—1450°. С выдерживают нагрев в течение нескольких секунд от комнатной т-ры до 450°. Н. Павлушкин

**33283. Стекла для спаивания с низким коэффициентом расширения в системе $ZnO — B_2O_3 — V_2O_5$. Дентон, Росон** (Low expansion «solder» glasses in the system $ZnO$-$B_2O_3$-$V_2O_5$. Denton E. P., Rawson H.), J. Soc. Gloss Technol., 1956, **40**, № 194, 252T—259T (англ.)

Установлено, что стекла (С), содержащие большой процет $V_2O_5$, отличаются высокой текучестью при т-ре $\sim$ 800°. Была поставлена задача найти на основе комбинации цинкоборатных С с $V_2O_5$ С, пригодные для спаивания при низких т-рах со С или сплавами металлов с небольшим коэф. расширения. Исследовалась область стеклообразования в системе $ZnO — B_2O_3 — V_2O_5$ методом микромасштабной плавки шихты в петле платиновой проволоки. Т-ра плавления полученных С находилась в пределах 800—1000°. Определена область стеклообразования и установлено, что добавка 20% $V_2O_5$ к $ZnO$-$B_2O_3$ С понижает т-ру деформации без заметного влияния на коэф. теплового расширения, который для этих С лежит в пределах $48—55 \cdot 10^{-7}$. Это обстоятельство было использовано для применения С для спайки со сплавом Fe-Ni. Спайка с применением суспензии или порошка одного из С происходит при 625°. Н. Павлушкин

**33284. Стекло упрочняет металл. Буллок, Нелсон** (What glass can offer metal. Bulloch Charles E., Nelson Forrest), Steel, 1957, **141**, № 8, 154—156 (англ.)

Комбинация стекла и стали увеличивает стойкость к коррозии, уменьшает истирание и удлиняет службу изделий. Возможно, скоро появятся покрытые стеклом подшипники, шестерни, кривошипы и поршни. Стекло также сообщает поверхности металла беспористость и диэлектрич. свойства. Высокое сопротивление нагреванию и непористость особо ценны для аппаратов в атомной пром-сти. Покрытие стеклом металлич. шпуль в текстильной пром-сти удваивает срок их службы. Сообщаются основные элементы технологии покрытия стеклом металлов. Н. Павлушкин

**33285. Сохранение рисунков на старинных стеклах Кельнского собора. Якоби** (Die Konservierung alter Glasmalereien des Kölner Doms. Jacobi Richard), Glastechn. Ber., 1957, **30**, № 12, 509—514 (нем.; рез. англ., франц.)

**33286. Советское художественное стеклоделие. Качалов Н. Н., Энтелис Ф. С.**, Стекло и керамика, 1957, № 11, 1—4

**33287. Эмалирование на заводе фирмы Фриждейр (Канада). Джонсон** (Porcelain enameling at Frigidaire of Canada. Johnson Fred D.), Metal Prod. Manufact., 1957, **14**, № 10, 41—43, 77 (англ.)

З-д выпускает домашние холодильники, кухонные плиты, стиральные машины и т. п. Общий выпуск > 150 000 шт. в год. Возврат эмалированных изделий (И) на исправление не превышает 3%, что объясняется тщательным пооперационным контролем и удалением пыли из производственных помещений. Транспортировка И осуществляется при помощи конвейеров. Описано устройство помольного отделения. Мельницы имеются на 900, 450, 180, 45 и 10 *кг*. В процессе работы мельницы охлаждают водой. Шликер из мельниц подается насосом в емкости хранения. Перед употреблением шликер пропускают через магнитное сито. Травление И в зависимости от их вида производят окунанием или пульверизацией на конвейере. Обезжиривание ведут р-ром ортосиликата натрия при т-ре, близкой к т-ре кипения. Травление производят р-ром $H_2SO_4$ при 77°, обработку в р-ре $NiSO_4$ при 77°, нейтр-цию в р-ре KCN при 66°. Окончательная промывка производится нагретой до 99° водой, чтобы И затем быстро высушивалось. Грунтовая эмаль наносится окунанием, реже — пульверизацией; покровная — пульверизацией, при помощи ручных пистолетов или автоматич. распылителей. Сушка И производится в конвейерных сушильных печах в течение 10 мин. при 120—150°. После сушки механически удаляют сухую эмаль вокруг отверстий, предназначенных для сборки деталей. Обжиг производят в U-образных конвейерных электрич. печах мощностью 1250 *квт*. Т-ра в зоне обжига 850°. И находится в печи 15—20 мин., из них в зоне подогрева и охлаждения по 3 мин. У входа и выхода, а также перед зоной обжига в печи имеются воздушные завесы. Покровную эмаль обжигают при 835°. Толщина слоя грунта $\sim$ 0,075 *мм*, покровной эмали 0,3 *мм*. М. Серебрякова

**33288. Контроль тонкости помола. Афлербах** (Control of sub-sieve fine grinding. Afflerbach Harry), Metal Prod. Manufact., 1957, **14**, № 2, 29, 93 (англ.)

Дано описание двух рекомендуемых методов контроля степени тонкости помола эмалей. 1-й метод заключается в осаждении водн. суспензии исследуемой пробы в градуированном стеклянном цилиндре и фиксировании объема осадка в зависимости от времени осаждения. Время для проведения такого анализа очень мало и гораздо меньше времени, необходимого для проведения ситового анализа. 2-й метод состоит в следующем: исследуемую пробу засыпают на плиту, имеющую четырехугольное углубление, причем глубина с одной его стороны равна 0,127 *мм* и последовательно сходит до нуля с другой стороны. После срезания плоским ножом пробы с плиты в направлении от глубокой стороны до нулевой на определенном расстоянии от глубокой стороны, в зависимости от тонкости помола пробы, срезаются из углубления полностью все частицы пробы. Боковые стороны углубления градуированы, и таким образом можно фиксировать относительную степень тонкости помола. Отмечается, что рекомендуемые методы не дают точного определения частиц или их распределения по размерам, но являются достаточно надежными для осуществления контроля процессов помола. Рекомендуется 1-й метод как более точный. И. Слободяник

**33289. Стекловидная эмаль для алюминия и его сплавов. Мартинес-Артола** (El esmaltado vítreo del aluminio y sus aleaciones. Martínez Artola Jozé María), Dyna, 1957, **32**, № 5, 270—273 (исп.)

Исследовались эмали для алюминия на основе свинца, фосфатов и щел. стекол, содержащих F. Эмали на основе свинца имеют состав (в %): PbO 10—18, $SiO_2$ 38—65, $Li_2O$ 5—12, $Na_2O$ 0—22, $K_2O$ 0—20, $TiO_2$ 0—11. Для получения хорошей эмали необходимо, чтобы сумма окисей Li, Na, K была 25—30% и отношение $(SiO_2 + 2TiO_2)/(LiO_2 + Na_2O + K_2O)$ колебалось в пределах 1,8—3. Эмали на основе фосфатов соответствуют ф-ле $0,5\ Na_2O—0,5Li_2O—x\ Al_2O_3—z\ P_2O_5—y\ B_2O_3$, в которой $(x + y + z) \leqslant 2$, а $(x + y) > 2xyz$ и $\leqslant z$. Состав эмали из щел. стекла с фтором имеет 3-компонентную систему $AlF_3—NaF—CaF_2$. Наилучшие составы соответственно содержат (в %): $Na_2O$ 20,1—20,3; $K_2O$ 3,8—5; $Li_2O$ 3—3; $SiO_2$ 21,7—21,9; $B_2O_3$ 23,8—24; $Sb_2O_3$ 5—5; NaF 8,3—0; AlF 5,5—0; $CaF_2$ 1—1; ZnO 5,9—6; LiF 0—8,4. Эмали используются главным образом для декоративных целей. Имеются данные о возможности использования их в строительстве, напр. для фасадных панелей, и других областях пром-сти. С. Горелкина

**33290. Эмалирование алюминия. Кири** (Die Emaillierung von Aluminium. Kyri H.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1957, **5**, № 11, 91—93. Diskuss., 93 (нем.)

Эмалирование Al представляет собой новую отрасль эмалировочной пром-сти. Наиболее существенное отличие от эмалирования стали — низкие т-ры обжига эмали (~540°). В качестве эмалей для Al до сих пор практич. применение нашли только щелочно-свинцово-силикатные составы. Определенные требования предъявляются к хим. составу и качеству поверхности металла. Производят эмалирование чистого Al и некоторых его сплавов, а также алюминированной стали. Имеются сведения об эмалировании фольги Al толщиной 0,15 *мм*. Перед эмалированием изделия обезжиривают травлением в 6%-ном р-ре $H_2SO_4$ с добавкой алкилсульфоната, обрабатывают в щел. р-ре хромата, промывают и закрепляют обжигом полученный слой. При помоле эмали вместо глины добавляют синтетич. боросиликаты щел. металлов. Помол ведут до остатка 0,5 *мл* от пробы 50 *мл* на сите 16 000 *отв/см*$^2$. Шликер наносят способом пульверизации. Обжиг можно вести в печи, позволяющей регулирование т-ры ~540°. Принудительная циркуляция воздуха способствует теплообмену и равномерному нагреву изделий. Эмалированный Al обладает высокими механич. качествами, вместе с тем легко поддается механич. обработке. Покрытия отличаются хорошей термостойкостью, достаточной хим. устойчивостью. Широкое применение эмалированный Al найдет в строительном деле. Стоимость его, учитывая низкий уд. вес металла, приближается к стоимости эмалированной стали. М. Серебрякова

33291. **Эмали для алюминия, устойчивые к действию кипящих слабощелочных растворов. Кинг, Даккуэрт, Шулц, Трипп** (These aluminum enamels resist corrosion by boiling alkaline water. King R. W., Duckworth W. H., Schultz John, Tripp H. P.), Ceramic Ind., 1957, **69**, № 4, 82—84 (англ.)

На основе эвтектич. состава в системе $Na_2O$ — $PbO$ — $SiO_2$ разработаны легкоплавкие свинецсодержащие эмали, устойчивые к действию 0,0033%-ного р-ра $NaHCO_3$ при кипячении. Обработка р-ром велась в течение 100 час., определялись потери веса пластинок Al 2S, покрытых исследуемой эмалью. Результаты выражены как скорость коррозии в *мм/год*. При введении в состав эмали $TiO_2$, $ZrO_2$ и CaO за счет PbO получены эмали, скорость коррозии которых составляет 0,005 *мм/год*, т. е. более устойчивые, чем стекло «пирекс». Дефекты покрытия — уколы, трещины — приводят к усиленной коррозии металла в месте нарушения слоя. Состав одной из эмалей (в вес.%): $SiO_2$ 27,0, PbO 50,0, $Li_2O$ 1,0, $Na_2O$ 9,0, $TiO_2$ 6,0, $ZrO_2$ 3,0, CuO 3,0, NiO 1,0. Окислы Cu, Co и Ni улучшают сцепление эмали с Al. М. Серебрякова

33292. **Эмаль в качестве защиты от радиоактивных загрязнений. Фильхабер** (Email als Schutz gegen radioaktive Verschmutzung. Vielhaber L.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1957, **5**, № 11, 93—94 (нем.)

Остаточная радиоактивность эмалевых покрытий тем больше, чем сильнее элементы, входящие в состав эмали, поглощают медленные нейтроны. Приведены величины поглощения для элементов, обычно входящих в эмаль. Наибольшим поглощением (в *барн/атом*) обладают: B 750, Li 67, Co 34,8, Mn 12,6, Se 11,2. Не следует вводить в состав защитных эмалей также Sb, Ti, Ni, As, Cu, Cr и Fe. Наименьшее поглощение у O, Be, F, Mg, Si. Для нескольких высокотемпературных эмалей приведены составы и величины поглощения нейтронов. М. Серебрякова

33293. **Изучение источников потерь в эмалировочном производстве. Хадвигер** (Die Verlustquellenforschung im Emaillierwerk. Hadwiger Hans), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, **8**, № 11, 430—431 (нем.)

Общие соображения об изучении и своевременном устранении недостатков в организации произ-ва без конкретных указаний на возможные причины их появления. Рекомендуется особо тщательное наблюдение за началом смены, периодич. обход з-да представителями администрации и т. п. М. Серебрякова

33294. **Устойчивость майоликовых эмалей к выветриванию. Дитцель, Шмитт, Вегнер** (Die Verwitterungsbeständigkeit von Majolika — Emails. Dietzel A., Schmitt O., Wegner E.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1957, **5**, № 11, 87—90 (нем.)

На некоторых чугунных деталях, покрытых майоликовыми эмалями (Э), при хранении или эксплуатации появляется белый налет. Исследовано 25 различных Э. Пластинки, покрытые Э, выдерживали 7 суток в эксикаторе над насыщ. р-ром KCl при 30°. Относительная влажность при этом составляет 84,2%, что исключает возможность конденсации. После выдерживания во влажной атмосфере образцы погружали в воду, затем р-р оттитровывали 0,01 н. HCl. Склонность Э к выветриванию характеризовали кол-вом $Na_2O$, выделявшимся с 1 *м*$^2$ поверхности. Налет удалось воспроизвести в лабор. условиях, заменяя воздух в эксикаторе на $CO_2$. Э, устойчивые к выветриванию, при испытании дают $<$ 10 *мг* $Na_2O$ на 1 *м*$^2$, неустойчивые — $>$ 10 *мг* $Na_2O$. В первом случае можно не опасаться появления налета даже при неблагоприятных условиях хранения изделий. М. Серебрякова

---

33295 П. **Способ осветления стекла в ванных печах непрерывного действия** (Verfahren zum Läutern von Glas in kontinuierlichen Wannenöfen) [Mela Maschinenbau & Reparatur Hanns Stinnes.]. Пат. ФРГ 959491, 7.03.57

Способ осветления стекломассы (С) в ванных печах непрерывного действия отличается тем, что варочная и выработочная зоны печи непосредственно не сообщаются друг с другом и зеркало С в них расположено на различных уровнях по высоте, причем осветляющееся С по спец. обогреваемому направляющему желобу, стержню, трубе или каскадной лестнице переливается вниз тонким слоем из одной зоны в другую. Указанные направляющие могут приводиться во вращательное движение или вибрировать, благодаря чему ускоряется и облегчается осветление тонкого движущегося слоя С; кроме того, они могут служить теплообменниками, напр. рекуператорами, для предварительного подогрева воздуха. Нижний конец направляющего стержня входит на некоторую глубину С в выработочной части печи и при своем вращении служит мешалкой, что также способствует осветлению С. А. Бережной

33296 П. **Способ механизированного производства ампул с суженным концом. Дихтер** (Verfahren zur maschinellen Herstellung von Ampullen mit einem verengten Spieß. Dichter Jakob). Пат. ГДР 13574, 26.07.57

Способ механизированного изготовления стеклянных ампул, корпус которых имеет одну или две суживающиеся шейки с воронкообразными концами, заключается в том, что стеклянная трубка (Т), запаянная с одного или обоих концов и движущаяся через спец. патрон, разрезается острым пламенем на две части с образованием двух донышков, одно из которых тут же разрывается сжатым воздухом, заключенным внутри Т и расширяющимся при нагревании; возникшие при разрыве кольцевые утолщения выравниваются спец. инструментом. Непосредственно перед отрезкой Т у одного или у обоих концов ее формуются суженная шейка и воронка. А. Бережной

33297 П. **Способ формования изделий из стекла. Авасима**, Японск. пат. 2985, 20.04.56

Для формования изделий из стекла рекомендуется применять формы без дна. Дно в таких формах заменяется металлич. сеткой соответствующей конфигурации. В форму с сеткой вместо дна заливается обычным способом или вдувается расплавленное стекло.

М. Гусев

**33298 П. Способ и аппаратура для набора стекломассы.** (Sätt och anordning för anfångning av glas) [G. B. Jacobson]. Шведск. пат. 157390, 2.01.57

Приспособление для набора стекломассы отличается тем, что оно состоит из стального цилиндрич., снизу открытого толстостенного полого сосуда, который может передвигаться в вертикальном направлении и вращаться вокруг вертикальной оси, а также производить колебательные движения. В днище или стенках сосуда имеются отверстия для откачки или нагнетания воздуха и каналы для охлаждающей жидкости. Воздух откачивают или нагнетают через полую ось сосуда.

К. Герцфельд

**33299 П. Способ производства полых стеклянных изделий. Долтон, Восс** (Method of flashing glass articles. Dalton Robert H., Voss Raymond O.) [Corning Glass Works]. Пат. США 2744034, 1.05.56

Способ изготовления окрашенных полых стеклянных изделий (И), напр. электроколб, заключается в том, что ранее отформованное И предварительно нагревается до т-ры, лежащей между т-рой исчезновения напряжений ($\eta = 4{,}0 \cdot 10^{14}$ *пуаз*) и т-рой начала размягчения (ТНР) ($\eta = 4{,}5 \cdot 10^{7}$ *пуаз*) данного стекла, и устанавливается своим плоским или сферич. дном горизонтально горлом вверх на вращающуюся опорную подставку, профиль поверхности которой точно соответствует форме дна И. Затем сверху через отверстие И на середину внутренней поверхности его дна подается расплавленное цветное стекло (ЦС), ТНР которого лежит значительно ниже ТНР стекла И. Коэф. термич. расширения $\alpha$ ЦС не должен отличаться от $\alpha$ стекла И более чем на $10 \cdot 10^{-7} \cdot 1/г$, $\eta$ расплавленного ЦС должна быть $\leqslant 100$ *пуаз*. При вращении опоры вокруг вертикальной оси жидкое ЦС под действием центробежной силы растекается от середины к краям И, равномерно покрывая при этом внутреннюю поверхность его дна слоем определенной толщины. Для обычных натриево-кальциево-силикатных стекол может применяться ЦС хим. состава (в %): PbO 75, $Al_2O_3$ 11, $B_2O_3$ 11 и $SiO_2$ 3 с добавкой одного из красящих окислов: $TiO_2$, $V_2O_5$, $Cr_2O_3$, $MnO_2$, $Co_2O_3$ и др. ТНР этого ЦС равна 440°, $\alpha = 84 \cdot 10^{-7}$.

А. Бережной

**33300 П. Способ и устройство для закалки или отжига пластин, преимущественно стеклянных. Геффкен** (Verfahren und Vorrichtung zum Kühlen oder Tempern von Platten, insbesondere Glasplatten. Geffcken Walter) [Jenaer Glaswerk Schott und Gen.]. Пат. ФРГ 953556, 6.12.56

Способ закалки или отжига стеклянных пластин (СП) отличается тем, что СП, укрепленные горизонтально в спец. рамках с помощью вертикально расположенного бесконечного конвейера (К), транспортируются в направлении, перпендикулярном к их поверхности, через шахту; при этом во время периодич. остановок К в пространство между СП вдвигаются и выдвигаются спец. элементы (Э), способные как отдавать, так и отбирать тепло. Каждый Э состоит из системы круглых каналов, расположенных по принципу противотока, соединенных между собой в одну замкнутую систему, через которую вентилятором может продуваться воздух или насосом подаваться жидкость. Для лучшего теплообмена между СП и Э последним может сообщаться колебательное движение с небольшой амплитудой.

А. Бережной

**33301 П. Способ и печь для термической обработки стеклянных изделий. Фенсмарк** (Verfahren und Ofen zur Wärmebehandlung von Glaswaren. Fensmark Aksel Birch) [Rud. Schneider und Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 951163, 25.10.56

Способ термич. обработки стеклянных изделий в печах, обогреваемых топливом, содержащим S или ее соединения, отличается тем, что вблизи рабочего отверстия в печи или вне ее к сжигаемому газу подводится по спец. трубопроводу восстановитель в виде горючего газа или жидкости с целью предотвращения образования на поверхности стекла сульфатного налета.

А. Бережной

**33302 П. Термическая обработка хрупких стеклянных изделий. До** (Heat-treating frangible glass articles. Dawe Allen S.) [J. O. Ross Engineering Corp.] Пат. США 2754628, 17.07.56

Патентуется способ и аппаратура для равномерного охлаждения и одновременного вакуумирования нагретых до 400° разнотолщинных стеклянных изделий сложной конфигурации, напр. электронно-лучевых трубок и т. п. Способ отличается тем, что скорость охлаждения (СО) толстых и тонких частей изделия одинакова. Оборудование представляет собой тоннель (Т) с металлич. стенками длиной $\sim$61 *м*, разделенный по длине на 50 секций, каждая из которых охлаждается воздухом, нагнетаемым сверху, проходит вниз, омывая боковые стенки Т и удаляется через спец. щели и каналы. Изделия транспортируются конвейером с пропускной способностью 60 шт. в час. Одинаковая СО различных по толщине частей изделия достигается тем, что толстостенный экран, излучающий наибольшее кол-во тепла, очень интенсивно отдает, в свою очередь, часть тепла тонкостенной части изделия, замедляя тем самым СО последнего.

А. Бережной

**33303 П. Усовершенствованный способ и установка для обработки стекла** (Procédé et appareil perfectionnés pour le traitement du verre) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Франц. пат. 1120144, 2.07.56

Предлагается усовершенствованный способ и установка для опрессовывания гнутых листов стекла с термопластич. прокладкой перед их помещением в автоклав. Патент имеет целью усовершенствование произ-ва автомобильного триплекса. Способ предусматривает: предварительное нагревание стекла с пленкой и подпрессовку на валиках, смонтированных на передвигающейся вдоль гнутого листа станине и одновременно поворачивающейся для обеспечивания непрерывного контакта прессующих вальцов с криволинейной поверхностью листа. Описываются основные элементы конструкции прессующих вальцов, обеспечивающие их свободное перемещение вдоль поверхности стекла.

В. Полляк

**33304 П. Оптические стекла, практически не содержащие фтора. Вейссенберг, Унгемах** (Praktisch fluorfreie optische Gläser. Weissenberg Gustav, Ungemach Otto) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. Пат. ФРГ 957339, 31.01.57

Патентуются оптич. стекла (ОС), не содержащие $F_2$ и состоящие из щел. или щел.-зем. катионов, $B_2O_3$ и $La_2O_3$ и отличающиеся тем, что верхняя граница отношений указанных катионов к $B_2O_3$ и $La_2O/B_2O_3$ определяется ур-нием: $y = ax + b$, где $x$ — отношение молей $Li/B_2O_3$, $Ca/B_2O_3$ или $(Ca + Sr)/B_2O_3$, значение которого лежит между 0,1 и 1; $y$ — отношение молей $La_2O_3/B_2O_3$ $a$ и $b$ — положительные константы, сумма которых в случае применения щел. катионов равна 0,4, а щел.-зем. 0,45. Для повышения $n_D$ ОС могут содержать добавки соединений Zr, In, Y. Для стабилизации ОС, обесцвечивания их или повышения хим. устойчивости могут вводиться другие добавки в кол-ве $\leqslant$ 5 вес.%.

А. Бережной

33305 П. **Оптические стекла, практически не содержащие фтора. Гефкен, Рес** (Praktisch fluorfreie optische Gläser. Geffcken Walter, Rehs Gerd) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. Пат. ФРГ 957338, 7.03.57

Патентуются оптич. стекла (ОС) с $n_D > 1{,}68$, не содержащие $F_2$, $ThO_2$ и BeO, составы которых колеблются в следующих пределах (в вес.%): $B_2O_3$ 36—50, $ZrO_2$ 11, $La_2O_3$ 26—44, CaO 5—19, причем содержание CaO или других щел.-зем. окислов не должно превышать 33% (за вычетом половины содержания $La_2O_3$). Часть CaO свыше 5% может быть замещена на ZrO, MgO, BaO, ZnO, CdO при общем кол-ве $\leqslant 6\%$ или на $Li_2O$ до 2%. ОС могут содержать также до 9% $Ta_2O_5$ или $Nb_2O_5$ для получения очень высоких $n_D$ и до 4% $Al_2O_3$, $SiO_2$, $In_2O_3$, $GeO_2$, $WO_3$. Эти ОС отличаются малой склонностью к кристаллизации, высокой гомогенностью при низких т-рах варки, большим выходом годной продукции, малой стоимостью за счет уменьшения содержания дорогостоящей $La_2O_3$. А. Бережной

33306 П. **Способ получения светорассеивающих стекол. Шпикерман** (Verfahren zur Herstellung lichtstreuender Gläser. Spiekermann Heinz) [A.-G. der Gerresheimer Glashüttenwerke vorm. Ferd. Heye]. Пат. ФРГ 958244, 14.02.57

Светорассеивающие стекла (С) получаются путем введения газовых пузырьков в расплавленное С. Преимущество этих С перед матовыми заключается в том, что они имеют гладкую поверхность, которая легко очищается от пыли. Для равномерного распределения пузырьков газа в стекломассе предлагается перед введением испаряющегося в-ва наносить его на твердую основу из материала, устойчивого к воздействию высоких т-р; такой основой является металлич. проволока или сетка, которая вносится в расплав вместе с испаряющимся в-вом. В качестве испаряющихся в-в применяются жиры, масла. В. Мейтина

33307 П. **Прозрачный экран для защиты от ядерного излучения. Фицджералд, Бакман** (Transparent nuclear radiation shield. Fitzgerald John V., Bachman George S.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2747105, 22.05.56

Предложены прозрачные экраны для защиты от нейтронного, β- и γ-излучений. Экран состоит из двух слоев стекла. Один из них (ближайший к источнику излучения) представляет собой стекло, содержащее окиси Be, Li и B, обладающие способностью замедлять и поглощать нейтроны, и небольшую долю окиси Ce, препятствующей потемнению стекла под действием излучения. Примерный состав стекла (в %): BeO 10—20. $Li_2O$ 10—20, $CeO_2$ 0,3—2,0, остальное $B_2O_3$. Второй слой состоит из тяжелого свинцово-боросиликатного стекла, хорошо поглощающего γ-лучи. Для упрощения изготовления больших экранов оба слоя стекла получают отливкой между тонкими пластинами более тугоплавкого стекла. В. Левин

33308 П. **Стекло с низкой температурой размягчения. Такаки, Аинами, Ямада** [Нихон Дэнсин Дэнва躯ся]. Японск. пат. 4728, 9.07.55

К смеси, состоящей из (в %): $B_2O_3$ 3—29, PbO 70—95, ZnO 1—27, добавляют $SiO_2 < 10$, $Al_2O_3 < 5$, BaO < 2, CaO < 2 и щелочи ($R_2O$) < 5. Т-ра размягчения такого стекла 343—479°, коэф. линейного расширения $77{,}5—125{,}5 \times 10^{-7}$. Примерный состав (в %): $B_2O_3$ 9, PbO 88,2, ZnO 0,20, $Al_2O_3$ 1,50, CaO 0,10, $R_2O$ 1,00, $Co_2O_3$ 2,00; т-ра размягчения 393°, коэф. линейного расширения $125{,}5 \times 10^{-7}$. М. Гусев

33309 П. **Способ производства узорчатого плоского декоративного стекла «мороз». Лаутенбах** (Verfahren zur Musterung von Flachglas durch Eisblumendekor. Lautenbach Otto). Пат. ГДР 12624, 2.02.57

Способ произ-ва декоративно-узорчатого стекла «мороз», состоит в том, что на шероховатую после пескоструйной обработки поверхность стекла вручную или с помощью шаблона наносятся штрихи, ограничивающие «цветочный» узор. Материалом для их нанесения служит антиадгезионное в-во, напр., графит или гидрированный жир. Затем на лист стекла выливается клей, который заполняет каверны на незащищенной части поверхности; после затвердевания клея в процессе спец. тепловой обработки он отделяется от углублений в стекле, вырывая при этом отдельные его частицы, в результате чего и образуется «морозный» узор. А. Бережной

33310 П. **Стеклоплавильная печь для выработки стекловолокна. Вильямс** (Glass melting furnace. Williams Steele D.). Пат. США 2754346, 10.07.56

Электрич. стекловаренная печь (П) для произ-ва стекловолокна представляет собой огнеупорную карборундовую наклонную трубу (Т)-нагреватель, через которую пропускается электрич. ток с помощью электродов, укрепленных на ее концах. Для защиты SiC от окисления П изнутри футерована высокоогнеупорной обмазкой из $ZrSiO_4$ с $Al_2O_3$ или с BeO. Оба конца Т закрыты огнеупорными пробками. Шихта из бункера загружается у верхнего конца Т, проходит наклонно вниз через всю Т, плавится при этом и вытекает через отверстие у нижнего конца Т по спец. каналу, подвергаясь затем распылению струей пара высокого давления. Непроваренные частицы шихты задерживаются спец. перегородкой, погруженной в стекломассу. Во избежание спекания шихты в загрузочной воронке последняя охлаждается. Нижняя половина Т (зона осветления) обогревается дополнительно при помощи индукционной катушки. Для понижения вязкости стекломассы, протекающей через выходной канал, последний обогревается с помощью второй индукционной катушки. Контроль т-ры и регулирование кол-ва подаваемого тока осуществляется автоматич. терморегуляторами. А. Бережной

33311 П. **Комплекс стекло-металл.** (Complexe verre métal), [Electrovac Hacht & Co.]. Франц. пат. 1114235, 10.04.56

Конструкция электрода для вакуумной аппаратуры состоит из фриттованного порошка стекла или эмали с коэф. теплового расширения порядка $90 \cdot 10^{-7}$, заключенного в железную обойму с флянцем ($\alpha = 180 \cdot 10^{-7}$) и подвергающегося, вследствие разности коэф. теплового расширения, значительному сжатию, обеспечивающему высокую прочность детали. В. Полляк

33312 П. **Способ получения поляризующих прозрачных материалов** (Fremgangsmåde til fremstilling af polariserende, gennemsigtige materialer) [Ole-Bendt Rasmussen]. Дат. пат. 82141, 18.02.57

Поляризующие материалы состоят из двоякопреломляющего основного в-ва, в котором распределена тонкодисперсная фаза оптически изотропного, прозрачного материала с показателем преломления, близким к таковому основного в-ва, которое ориентируется в определенном направлении. Отличие предлагаемого способа состоит в том, что в качестве изотропного материала применяют жидкость или пластик. К. Герцфельд

---

**См. также**: Показатели преломления Si, Ge и модифицированного Se-стекла в ИК-области спектра 31548. Влияние окислительно-восстановительных условий на спектры поглощения и люминесценции ионов церия в стекле 31618. Нестационарные характеристики стеклянных электродов 31866. Смолы для армиров стеклопластиков 34400. Основы механизма армирования стеклопластиков 34401

## *Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы*

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

**33313. Обжиг мелкокускового известняка в газовой шахтной печи с подачей газа по поперечному сечению шахты. Эйген** (Brennen von Kleinstückigem Kalkstein im Querstromschachtofen. Eigen H.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 9, 346—354 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана шахтная газовая печь, в которой газы в зонах подогрева и охлаждения проходят по поперечному сечению шахты в противотоке, а в зоне обжига — в прямотоке. Г. Копелянский

**33314. Получение каустического доломита. Фрейденфельд Э. Ж.,** Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-та, 1957, 14, 161—166

Исследовалась возможность получения магнезиального цемента на базе саулкалнского доломита, обожженного при 700, 800 и 900°. Установлено, что оптимальная т-ра обжига 700°. При обжиге при более высоких т-рах вяжущие свойства полученного продукта ухудшаются. Окись Mg начинает переходить в периклаз, что сопровождается возрастанием уд. веса. Кроме того, сказывается вредное воздействие образовавшейся свободной извести, кол-во которой не должно превышать 2%. Для затворения полученных цементов рекомендуется применять водн. р-ры $MgCl_2$ и $MgSO_4$ с уд. в. 1,2 (25° Bó). Приведены результаты испытаний физ.-мех. свойств. М. Степанова

**33315. Обжиг доломита на жидком топливе. Берган** (Dolomitt i oljefyringsanlegg. Bergan Per), Tekn. tidskr., 1957, 87, № 41, 981—984 (норв.)

Обзор. Библ. 5 назв. К. Герцфельд

**33316. Изучение физико-химических особенностей реакции, протекающей на поверхности кварца. Яницкий, Саснаускас** (Kvarco paviršiuje vykstančios hidroterminės reakcijos fiziniucheminių savumų tyrimas. Janickis J., Sasnauskas K.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1957, 6, 155—161 (лит.; рез. русск.)

В результате исследования на поверхности кварцевых кубиков, подвергнутых гидравлич. обработке, обнаружено наличие пленки, плотно приросшей к поверхности кварца. В случае применения мергеля в поверхностном слое пленки обнаружены скопления кристаллов. Установлено, что микрорельефность кварцевой поверхности в значительной степени зависит от свойств вяжущего и от технологич. факторов гидротермич. обработки. Описана методика исследования. Из резюме авторов

**33317. О природе продуктов твердения автоклавных глиноизвестковых изделий. Куколев Г. В., Викарий И. М.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 139—148

Состав продуктов, образующихся в глино-известковых изделиях при их гидротермальной обработке, изучался методом обработки навески 5%-ным р-ром HCl (I), а также последовательной обработкой I и 5%-ным р-ром соды. Кроме того, исходные материалы, а также продукты их автоклавной обработки подвергались дифференциальному термич. анализу. Подтверждено, что в продуктах твердения содержатся гидросиликаты и гидроалюминаты кальция. М. Маянц

**33318. Влияние дисперсности массы и температуры гидротермальной обработки на процесс формирования и свойства силикатного строительного материала. Будников П. П., Петровых Н. В.** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 96—110

Скорость связывания извести в гидросиликаты пропорциональна уд. поверхности кремнеземистой составляющей. Средняя величина скорости р-ции при т-ре гидротермальной обработки 175° составляет 500—570 *мг* CaO на 1 *м²час*. Изменение т-ры гидротермальной обработки в интервале т-р 125—200° приводит к изменению средней скорости р-ции в системе $CaO — SiO_2 — H_2O$ примерно в 1,3 раза. В целях интенсификации произ-ва рекомендуется автоклавная обработка при 180—190° (10—13 *атм*). Конечный состав образующегося гидросиликата приближенно выражается ф-лой: $\%CaO/SiO_2 = K_M \cdot 1{,}3^{(t^\circ_x - t^\circ_0)/10} S_0 Z$, где %CaO — кол-во связанной извести, $SiO_2$ — доля кремнезема в исходной массе, $K_M$ — скорость связывания извести в гидросиликат основностью «М», $S_0$ — уд. поверхность кремнезема, $Z$ — время гидротермальной обработки. Прочность материала на основе однокальциевых гидросиликатов на 40—70% выше, чем у материала на основе двухкальциевых гидросиликатов. Для получения высокопрочных материалов из масс с активностью ~15% дисперсность кремнеземистой составляющей должна быть 1500—2500 *см²/г*. М. Маянц

**33319. Роль окиси магния при изготовлении силикатного кирпича из доломитовой извести. Озолинь, Эйдук,** Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-та, 1957, 14, 211—220 (лат.; рез. русск.)

Исследовалось воздействие окиси Mg, полученной из х. ч. $MgCO_3$, обожженного при т-ре 900°, на песок в гидротермальных условиях. Установлено, что в процессе запарки (8 *атм*, 8 час.) из 8% активной MgO только 1,97% связывается с $SiO_2$. При этом образуется 2,84% растворимой $SiO_2$ и 2,7% химически связанной воды. Это указывает на образование гидросиликатов Mg общей ф-лы $1{,}17\ MgO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}26H_2O$. Установлено также, что изделия, приготовленные из доломитовой извести, в которой окись Mg погасилась не менее, чем на 50%, в процессе запарки (8 *атм*, 8 час.) не вспучиваются и не трескаются. Из резюме авторов

**33320. Рациональные технологические схемы производства строительного гипса по способу совмещенного размола и обжига. Кржеминский С. А.,** Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1957, № 13, 133—146

Отмечается, что для совмещенного размола и обжига гипса можно применять быстроходные ударного действия, среднеходные и тихоходные мельницы. При использовании быстроходных мельниц ударного действия для замедления сроков схватывания гипса рекомендуется вводить в систему замедлитель и устанавливать перед мельницами дополнительные теплообменные аппараты для предварительного подогрева и подсушки гипсового камня. Приведены технологич. схемы. Из резюме автора

**33321. Гидрофобизация гипса с помощью кремнийорганических добавок. Юшкевич М. О., Забежинский Я. Л., Смирнова И. А.,** Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та железобетон. изделий и нерудн. материалов, 1957, вып. 1, 98—107

Нанесение на поверхность гипсовых изделий силиконатов натрия $[CH_3Si(OH)_2O]Na$ и $[C_2H_5Si(OH)_2O]Na$ в кол-ве 10—14 *г/м²* приводит к гидрофобизации поверхности без ухудшения прочностных свойств материалов. Комбинированная добавка, состоящая из 0,5% ГКЖ-94 (гидролизованный этилдихлорсилан) и 5% (от веса гипса) низкомарочного портланд-цемента, в 10 000 раз уменьшает скорость капиллярного подсоса и надежно гидрофобизирует гипсовые изделия, не ухудшая остальные свойства гипса. М. Маянц

**33322. О механизме сцепления гипса с картоном при производстве сухой гипсовой штукатурки. Забе-**

**жинский Я. Л., Белов А. Д.,** Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та железобетон. изделий и нерудн. материалов, 1957, вып. 1, 90—97

Сцепление гипса с картоном при изготовлении сухой гипсовой штукатурки происходит в результате проникновения в поры картона гипсового теста с его дальнейшим затвердеванием. Роль декстрина сводится к пластификации гипсового теста, что обеспечивает более свободное и полное внедрение последнего в поры картона. При последующей сушке декстрин, мигрируя к поверхностным слоям, создает в граничной зоне условия, препятствующие пересыханию кристаллов гипса и волокон картона, служащих путями перемещения влаги из сердечника сухой гипсовой штукатурки. М. Маянц

33323. **Использование лигнофосфогипса для производства вяжущих веществ. Фрейденфельд** Э. Ж., Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-та, 1957, 14, 155—160

Установлено, что при обжиге лигнофосфогипса в тонком слое при т-ре 900° может быть получен высокообжиговый гипс марки 100, удовлетворяющий требованиям стандарта. Добавка 1% лигнофосфогипса к портланд-цементному клинкеру ведет к интенсификации процесса помола и позволяет получить материал, обладающий свойствами пластифицированного портланд-цемента. Недостатком полученного цемента являются удлиненные сроки схватывания, превосходящие требования стандарта. М. Степанова

33324. **Строительство в Канаде цементного завода производительностью 550 тыс. тонн в год. Троффер** (Canada Cement Company builds 3,200,000 bbl. plant. Trauffer Walter E.), Pit and Quarry, 1957, 50, № 1, 73—76, 80—83, 86, 160, 163—164 (англ.)

33325. **О разжижающем действии некоторых углей на цементный шлам. Мельниченко Л. Г., Папкова Л. П., Козлова Е. И.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 159—164

Введение в цементный шлам бурого угля или торфа позволяет снизить необходимую влажность шлама на 2,5%. **М. Маянц**

33326. **Влияние режима охлаждения клинкера на его структуру и свойства цемента. Юнг В. Н., Бутт Ю. М., Тимашов В. В.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 25—35

Исследовалось влияние структуры и размеров кристаллов цементных минералов на свойства цемента (Ц) и причины различной скорости гидратации кристаллич. и стекловидной фаз заводских и синтетич. клинкеров (К). Заводские К охлаждались быстро (в воде, на воздухе), медленно (4 часа на воздухе) и в рекуператорах. Установлено, что минералогич. структура К одного и того же хим. состава отличается при различных режимах охлаждения в основном различным распределением целита и белита между кристаллич. и стекловидной фазами. При медленном охлаждении наблюдается относительное увеличение размеров кристаллов алита и белита. Нормальная густота и сроки схватывания Ц не зависят от режима охлаждения К. Увеличение скорости охлаждения повышает размолоспособность К, а также повышает прочность Ц, особенно при низком коэф. насыщения. Различные свойства К одинакового хим. состава, но охладившихся с неодинаковой скоростью, объясняются разным содержанием в них кристаллич. и стекловидной фаз, неодинаковой величиной кристаллов цементных минералов и неодинаковым состоянием их структуры. Прочность цементных и растворных образцов размером 1×1×1 *см*, изготовляемых из клинкерной стекловидной фазы, незначительна (~15 *кг/см*²). При достаточно тонком помоле К (уд. поверхность ~ 3000 *см²/г*) величина кристаллов алита и белита не оказывает влияния на прочность Ц. Г. Копелянский

33327. **Кристаллообразование в процессе спекания портланд-цементного клинкера. Тимашов В. В.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 69—80

Отмечается, что образование алита в клинкере происходит не только в расплаве между растворенными в нем $C_2S$ и CaO, но и на поверхностях соприкосновения кристаллов белита с насыщ. известью расплавом. Скорость усвоения извести в процессе обжига клинкера определяется скоростью растворения кристаллов $C_2S$ и CaO в расплаве, а также вязкостью и составом последнего. Клинкерный расплав склонен к переохлаждению, вследствие чего интенсивная кристаллизация его может протекать и при т-рах порядка 1200—1150°. Кристаллы алита и белита в зависимости от состояния своей структуры могут обладать различной гидравлич. активностью. Резюме автора

33328. **Влияние структуры известняка на процесс спекания портланд-цементного клинкера. Суликовский** (Wpływ struktury wapienia na proces spiekania klinkru portlandzkiego. Sułikowski Jerzy), Cement. Wapno. Gips, 1957, 13, № 6, 117—123 (польск.)

Для исследования влияния структуры известняка на спекание клинкера были приготовлены и обожжены опытные смеси из известняка и низкоосновного клинкера, в котором вся известь была связана в виде $C_2S$. Образцы смесей с КН=1 обжигались в лабор. печи при т-ре 1300°. Степень обжига устанавливалась по наличию свободной CaO в полученном клинкере. Кол-во свободной CaO колебалось в зависимости от известняка. Эти колебания нельзя объяснить лишь размерами и формой кристаллов, составляющих структуру известняка. Они зависят от суммы индивидуальных свойств кристаллов, определяющих физ.-хим. характеристику образующейся окиси кальция, в первую очередь структуру ее поверхности и степень уплотнения частиц свободной CaO. На основе полученных данных высказывается предположение, что CaO, образующаяся при обжиге триасового известняка, обладает структурой, способствующей более быстрой р-ции между известью и $C_2S$ при появлении жидкой фазы. Б. Левман

33329. **Количественное спектрохимическое определение состава минералов в цементной промышленности. Пфрундер, Швандер** (Die quantitative spektro-chemische Bestimmung der Hauptkomponenten von Mineralien der Zementindustrie. Pfrunder V. R., Schwander H.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 10, 394—398 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны спектрограф фирмы Баум и Лант и его работа. Е. Штейн

33330. **Влияние окислов $Cr_2O_3$, $P_2O_5$, $V_2O_5$ и BaO на физико-механические свойства портланд-цемента. Куколев Г. В., Мельник М. Т.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 153—158

Введение в цементную сырьевую смесь 0,5—2,5% добавок окислов $P_2O_5$, $V_2O_5$ и BaO повышает гидравлич. активность портланд-цемента. Добавка $Cr_2O_3$ незначительно повышает прочность. Оптимальное кол-во добавок составляет (в %): $P_2O_5$ 0,3, $V_2O_5$ 1,0, BaO 1,5. С повышением КН клинкера эффективность действия указанных добавок, особенно BaO, увеличивается. М. Маянц

33331. **Ускоренный метод анализа цемента. Краёван-Марьянович, Пучар** (Brza analiza cementa. Krajovan-Marjanović Vjera, Pučar Zvo-

nimir), Kemija u industriji, 1957, 6, № 9, 249—253 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Метод основан на объемном определении компонентов, кроме $SiO_2$, которая осаждается р-ром желатины. Продолжительность анализа 6 час. Из резюме автора

33332. **Современные методы анализа для контроля цементной продукции. Фогель** (Moderne Analysenmethoden zur Überwachung der Zementproduktion. Vogel Erich), Silikattechnik, 1957, 8, № 7, 287—290 (нем.)

CaO и MgO определяются трилонометрич. титрованием в фильтрате после осаждения $SiO_2$ и $R_2O_3$. $SiO_2$ и сумма $R_2O_3$ определяется весовым путем. $Fe_2O_3$ определяется из отдельной навески трилонометрич. титрованием. $SO_3$ определяется из отдельной навески колориметрич. способом. Продолжительность полного анализа цемента 2—3 часа. Описаны также методы определения Ca и Mg в карбонатных и силикатных породах и шлака в рудных цементах. М. Маянц

33333. **Качество норвежских цементов; твердение при нагревании и охлаждении. Рутле** (Våre cementers kvalitet. Herdning i varme og kulde. **Rutle Johs.**), Beton. idag, 1957, 22, № 5, 139—174 (норв.; рез. англ.)

Отмечается, что в послевоенный период качество норвежских цементов неуклонно повышается. Ложное схватывание может наблюдаться, если гипс в цементе теряет слишком много кристаллизационной воды в процессе помола. Норвежские быстротвердеющие цементы производятся из тщательно отобранных сырьевых материалов. Они обладают повышенной прочностью по сравнению со стандартными цементами. Из резюме автора

33334. **Явление ложного схватывания портландцемента. Сели** (Le phénomène de la fausse prise dans le ciment portland. Celis R.), Silicates industr., 1957, 22, № 10, 541—546. Discuss., 546 (франц.)

Рассмотрены причины ложного схватывания цемента на основании литературных данных. Ложное схватывание вызывается полным или частичным обезвоживанием гипса после помола клинкера. Приведены эксперим. данные автора о дегидратации тонкоизмельченного двуводного гипса в зависимости от т-ры. Двуводный гипс теряет полторы молекулы воды в температурном интервале 106—136°. Остальная вода выделяется при 156—179°. При т-ре выше 115° процесс дегидратации протекает бурно. Т-ра цемента в мельницах не должна превышать 106°. Библ. 24 назв. И. Смирнова

33335. **Ложное схватывание цемента. Кондо** (Kondo Renichi), Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 740, 211—218 (японск.; рез. англ.)

Ложное схватывание цемента при аэрации объясняется как результат действия различных факторов и связи между ними. С увеличением содержания карбонатов щел. металлов, которые могут образоваться при аэрации цемента и действуют как замедлители для гипса и одновременно как ускорители для алюминатов, ложное схватывание происходит сразу, так как схватывание гипса наступает через несколько минут после смешения. Позже оно исчезает, благодаря замедлителям, и, наконец, наблюдается быстрое схватывание благодаря ускоренной гидратации алюминатов. Критич. кол-во $SO_3$ в форме гипса, дающее ложное схватывание, 0,8—1,5% и изменяется не только с кол-вом и формой щел. солей, но и с кол-вом дигидрата и алюмината. Из резюме автора

33336. **Производство цемента по полусухому способу.**— (Cement manufacture.—), Electr. Rev., 1957, 161, № 15, 683—684 (англ.)

Описывается технологич. схема и электрооборудование нового цементного з-да в Колдоне (Англия), оборудованного печью системы Леполь. Б. Левман

33337. **Огнеупорные глиноземистые цементы. Солаколу, Щербан** (Cimenturi refractare aluminoase. Solacolu Şerban, Şerban Dumitru), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1957, № 8, 465—472 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Изложены результаты эксперим. изучения гидравлич. свойств некоторых высокоглиноземистых цементов (ВЦ) системы $SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3—CaO$. Всего было составлено 22 синтетич. смеси, содержавших (в вес. %): $SiO_2$ 3—10, $Al_2O_3$ 37,4—79,6, $Fe_2O_3$ 2—8, CaO 15,4—44,1. Наиболее высокий $\sigma_{сж}$ имели огнеупорные бетоны на связке из 15% ВЦ с высоким железистым модулем. В. Злочевский

33338. **Возможности использования марганцовистых мартеновских шлаков для производства вяжущих веществ. Фрейденфельд Э. Ж., Седмалис У. Я.,** Уч. зап. Латв. ун-та, 1957, 14, 173—178

Для исследования были взяты мартеновский шлак с модулем основности $M_O$ = 1,35 и модулем активности $M_A$ = 0,22. По ГОСТ'у 3476-52 эти шлаки непригодны для произ-ва шлакопортланд-цемента из-за повышенного содержания MnO > 5%. При помоле в шаровой или вибромельнице шлаки имеют после хранения образцов жесткой консистенции (1 : 3) во влажной среде сопротивление сжатию через 28 дней ~ 40 *кг/см²* без применения спец. добавок. Полученное вяжущее может быть использовано для изготовления шлако-песчаных стеновых блоков малоэтажного строительства и для кладочных р-ров. М. Степанова

33339. **О расчете трубчатых вращающихся печей. Давидсон А. М., Кузнецов Н. Н.,** Сб. научн. тр. Северо-Кавказск. горно-металлург. ин-та, 1957, вып. 14, 216—223

Предложена ф-ла для определения средней т-ры футеровки вращающихся трубчатых печей. М. Маянц

33340. **Применение газа под высоким давлением. Постовский В., Хохлачев Б.,** Строит. материалы, 1957, № 7, 26—27

Описывается опыт работы сушильных барабанов и вращающихся печей Брянского цементного з-да, переведенных с твердого топлива на газообразное и работающих на газе, подаваемом под высоким давлением. Сжигание газа в форсунках, различных по своему диаметру и длине, производится без подачи первичного воздуха. Давление газа на 150-*м* печи составляет 3,2—3,6 *атм*, а на печах меньшей длины (61,0 и 47,6 *м*) — 3 *атм*. Форсунки на длинных печах должны иметь наконечники переменного сечения (переход с 50 до 35 *мм*). Т-ра отходящих газов в длинной печи составляет 200—250°; разрежение в пыльной камере 60 *мм* вод. ст.; суточный расход газа 730 тыс. *м³*. Среднесуточная производительность длинных печей возросла с 2158 до 2348 *т*. Одновременно улучшилось качество клинкера. Режим обжига является стабильным, что несомненно увеличивает стойкость футеровки. Указывается, что установка рассекателей на концах форсунок вряд ли целесообразна. Столь же нецелесообразно применение первичного воздуха и отключение дутьевого вентилятора (см. также РЖХим, 1957, 69515). Г. Копелянский

33341. **Определение содержания цемента в цементно-грунтовой смеси. III. Исследование некоторых факторов. Шервуд** (The determination of the cement content of soil-cement. III. An investigation of some of the factors involved. Sherwood P. T.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 2, 596—604 (англ.)

В дополнение к известному методу определения содержания цемента в грунтоцементе путем раздельного определения кол-ва CaO в грунте, цементе и смеси применены два новых метода, сокращающие продолжительность определения: а) обработка цементно-

грунтовой смеси (ЦГС) к-той с последующим титрованием двунатриевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) и б) обработка ЦГС к-той с последующим применением пламеннофотометрич. анализа (ПФА). Сравнение трех методов показало, что наиболее удовлетворительные результаты в лабор. условиях дает метод I. В полевых условиях при испытании большого кол-ва образцов более эффективен метод ПФА. Исследовались также способы получения миним. представительных образцов для анализа с помощью спец. делительного прибора. Миним. навеска мелкозернистого грунта для анализа должна быть 10 *г*, среднезернистого грунта 25 *г* и крупнозернистого 50 *г*. Сообщение II см. J. Appl. Chem., 1951, **1**, 556. Б. Левман

33342. **О фильтрационных свойствах облицовочного бетона. Карамян Г. А., Тер-Мартиросова Р. А.**, Тр. Арм. н.-и. ин-та гидротехн. и мелиор., 1957, 2, 25—35

Рассматривается зависимость коэф. фильтрации бетонов от расхода цемента, вида и возраста бетона.

М. Маянц

33343. **Свойства бетонов на смешанном гипсе. Ларионова Э. М.**, Тр. Н.-и. ин-та бетона и железобетона Акад. стр-ва и архитект. СССР, 1957, вып. 1, 72—89

Исследованы прочностные свойства и водопоглощение смешанного гидравлич. гипса (СГГ), прочностные свойства и морозостойкость бетонов (Б), изготовленных с применением СГГ. СГГ получались смешением высокопрочного гипса с молотым гранулированным шлаком. Модули основности примененных шлаков составляли соответственно 1,16 и 0,925. Смеси гипс-шлак имели состав от 1 : 0,75 до 1 : 3. Образцы из СГГ хранились в воде и на воздухе, а также подвергались пропариванию. Для сравнения готовились образцы СГГ на основе строительного гипса. Легкие Б на СГГ готовились с применением в качестве заполнителей шлаков антрацитовых углей, в тяжелых Б использовался гравий и песок. Установлено, что СГГ могут быть использованы для приготовления тяжелых Б марок до 200 и легких Б марок 110 и 70. М. Маянц

33344. **Крупные стеновые блоки из пеноактивизированного бетона. Терещенко В., Неклюдова Г.**, Строит. материалы, 1957, № 11, 31

Приведена технология изготовления и свойства.

М. Степанова

33345. **Пластмасса и бетон. Примеры применения пластмасс в строительстве. Шульц** (Kunststoff und Beton. Beispiele unsichtbarer Kunststoffanwendungen im Bauwesen. Schulz H. W.), Kunststoffe, 1957, **47**, № 10, 604—605 (нем.)

Обзор применения пластмасс в качестве добавок к бетонным и растворным смесям для улучшения их свойств. Г. Копелянский

33346. **Исследования по подбору состава бетонной смеси для плотины Бхакра. Кханна, Пури** (Concrete mix design investigations for Bhakra dam. Khanna R. L., Puri M. L.), Indian Concrete J., 1957, **31**, № 8, 250—256 (англ.)

Для строительства плотины потребуется более 3,83 млн. $м^3$ бетона (Б). Поэтому были произведены обширные исследования с целью выбора состава Б для различных частей сооружения. Определяли предел прочности Б при сжатии и изгибе и модуль упругости Б на различных заполнителях при разном расходе цемента и В/Ц. В качестве воздухововлекающей добавки была выбрана винсоловая смола. Б с расходом цемента 174 *кг/м*$^3$ в годичном возрасте имеет прочность более 225 *кг/см*$^2$ и пригоден для кладки внутренних частей сооружения. В том же возрасте этот Б обладает прочностью на изгиб более 35 *кг/см*$^2$ и высоким модулем упругости 5,6 млн. *кг см*$^2$. В адиабатич. условиях подъем т-ры в Б составляет +6°, средний коэф. фильтрации $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ *м*$^3$*/м*$^2$ *год*. Для наружных частей сооружения пригоден Б с расходом цемента 225 *кг/м*$^3$, прочность его в месячном и в годичном возрасте равняется соответственно 210 и 280 *кг/см*$^2$.

И. Смирнова

33347. **Изготовление, укладка и контроль бетона на строительстве плотины Бхакра.**— (Concrete manufacture, handling and control at Bhakra dam.—), Indian Concrete J., 1957, **31**, № 8, 241—249 (англ.)

Плотина Бхакра будет третьей в мире по величине, объем бетонных работ превышает 3,83 млн. *м*$^3$. Приведены описание произ-ва работ и соответствующие схемы. Для дробления крупного заполнителя применяются конусные дробилки. Заполнитель рассеивается на фракции, песок подвергается обогащению при помощи гидравлич. классификаторов. Чтобы т-ра укладываемой бетонной смеси не превышала 18°, крупный заполнитель охлаждают до т-ры +6°, а также пользуются для затворения бетонной смеси охлажд. водой. Охлаждение заполнителя производится в восьми бассейнах емк. по 91 *м*$^3$. Продолжительность охлаждения составляет 90 мин. Бетонную смесь готовят на автоматич. бетонном з-де в бетономешалках емк. по 3,1 *м*$^3$. Продолжительность перемешивания бетонной смеси 2 мин. 15 сек. Уплотнение бетонной смеси производится высокочастотными вибраторами.

И. Смирнова

33348. **Установление оптимальных условий тепловлажностной обработки бетона. Марошсеки** (Bestimmung der optimalen Bedingungen der thermischen Erhärtung des Betons. Marosszeki N.), Zement-Kalk-Gips, 1957, **10**, № 9, 365—368 (нем.)

Существует прямолинейная зависимость между величиной В/Ц и кол-вом градусочасов Ω, затрачиваемых на тепловлажностную обработку бетона, выражаемая ур-нием $\Omega = (В/Ц - b/a)$, где $a$ и $b$ — коэф. При цементе (Ц) марки 600, расходе Ц в 450 *кг/м*$^3$ бетона, оптимальном зерновом составе заполнителей $В/Ц = 0{,}000196\ \Omega + 0{,}203$ для образцов $20 \times 20 \times 20$ *см* и $0{,}000196\ \Omega + 0{,}219$ для образцов $7{,}07 \times 7{,}07 \times 7{,}07$ *см*.

Г. Копелянский

33349. **Пропаривание бетона. Шефлер** (Dampfhärtung von Beton. Schäffler Hermann), Betonstein-Ztg, 1957, **23**, № 5, 305—313 (нем.; рез., англ., франц.)

Для предотвращения размывания структуры бетона (Б) горячей струей пара в момент пропаривания (П) при атмосферном давлении рекомендуется обязательное предварительное выдерживание изделий до П. Подъем т-ры должен равняться 15—20° в час. При более быстром подъеме значительно ускоряется рост прочности, но существенно уменьшается величина конечной прочности Б. Длительность П зависит от т-ры П и заданной прочности Б; при длительном П в ряде случаев наблюдается понижение прочности. Остывание изделий должно быть медленным. В США при изготовлении пропаренных пустотелых камней практикуется подсушка после П горячим воздухом при 70°, а в некоторых случаях — перегретым паром при 160°. При тонкоразмолотом цементе и кварцевом песке мельче 0,2 *мм* прочность спрессованных при давл. 400 *кг/см*$^2$ р-ров состава 1 : 0,5 равнялась после 11 час. запарки (З) при 16 *ати* — 1742 *кг/см*$^2$ и при составе 1 : 6—384 *кг/см*$^2$. При домоле песка до 0,09 *мм* прочность р-ров после 10 час. З составила 2400 *кг/см*$^2$. Сульфатостойкость Б значительно увеличивается.

Е. Штейн

33350. **Определение размеров бетонов для защиты от радиоактивных излучений. Тиханьи** (Betonok sugárvédelmi méretezése. Tihanyi László), Mélyépítéstud. szemle, 1957, **7**, № 4, 139—149, 138 (венг.)

Обзор литературных данных по методам и аппаратуре для радиоактивной защиты, применяемой в работе с изотопами, рентгеновскими, γ-лучевыми установками и т. д. Библ. 18 назв. Д. Пюшпеки

33351. **Исследование некоторых технологических и физико-механических свойств бетонов на искусственных пористых заполнителях. Евдокимов А. А.** В сб.: Легкие бетоны на пористых заполнителях. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 102—139

Исследованы легкие бетоны (ЛБ) с межзерновой пористостью, предназначаемые для конструкций наружных стен. Установлено, что созданием межзерновой пористости можно уменьшить об. вес шлакобетона марки 50 до 1200—1300 *кг/м*³ (в сухом состоянии) и керамзитобетона той же марки до 900—1000 *кг/м*³. Однако такие ЛБ имеют пониженную кубиковую и призменную прочность и более низкий модуль упругости при сжатии по сравнению с плотными ЛБ. Замена части пористого песка кварцевым повышает прочность ЛБ, предназначаемых для несущих железобетонных конструкций. Увеличение длительности вибрации повышает прочность ЛБ на 30—35%. Г. Копелянский

33352. **Некоторые особенности подбора состава и приготовления легкого бетона на искусственных пористых заполнителях. Попов Н. А., Элинзон М. П., Спивак Н. Я., Штейн Я. Ш., Евдокимов А. А.** В сб.: Легкие бетоны на пористых заполнителях. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 160—189

Приводятся классификация пористых заполнителей с характеристикой их свойств и классификация легких бетонов (ЛБ) по их назначению. Излагаются основные принципы подбора состава легкобетонных смесей (ЛБС) и технологии произ-ва легкобетонных изделий. Рассматриваются пути уменьшения расхода цемента и об. вес. ЛБ. Проводится технико-экономич. сравнение ЛБ, приготовленных в мешалке принудительного действия и на бегунах. Предпочтение отдается мешалкам принудительного действия, позволяющим получать значительно более легкие бетоны с меньшим расходом цемента. Г. Копелянский

33353. **Определение качества легких бетонов по свойствам бетонной смеси. Новиков В. Н.** В сб.: Легкие бетоны на пористых заполнителях. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 140—159

Экспериментально установлена возможность определения качества легкого бетона по обрабатываемости (О) бетонной смеси (БС). Под О понимается комплекс свойств, характеризующих удобство выполнения всех работ, связанных с приготовлением, транспортированием и укладкой БС. Автор рекомендует характеризовать О подвижностью (П) БС и ее расслаиваемостью (Р). П определяется с помощью конуса, погруженного в БС на определенную величину и вычисляется по ф-ле $П = v/q$, где $v$ — объем вытесненной конусом БС в *см*³, $q$ — вес конуса (или нагрузка на конус). Р оценивается разностью величин, характеризующих подвижность или об. вес нижнего и верхнего слоев БС, подвергшейся вибрации: $P = П_В - П_Н$ или $P = A(\gamma_в - \gamma_н)$. Из БС, характеризующейся максим. О, получается бетон, обладающий максим. пределом прочности при сжатии. Г. Копелянский

33354. **Легкие бетоны на базе керамзитового щебня. Фролова А. И., Ашрабов А. Б.,** Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 4, 267—272

Описаны свойства и способ приготовления керамзитобетона, приготовленного с применением керамзитового щебня. М. Маянц

33355. **Влияние частичной замены портланд-цемента анийским известково-пуццолановым цементом на свойства бетонов и растворов. Тер-Мартиросова Р. А.,** Тр. Арм. н.-и. ин-та гидротехн. и мелиор., 1957, 2, 37—41

Добавка 20% известково-пуццоланового цемента к портланд-цементу не ухудшает свойств бетонов и р-ров, применяемых в ряде объектов водно-хозяйственного строительства. М. Маянц

33356. **Зависимость между морозоустойчивостью цементного камня и термодинамическим потенциалом химико-минералогических компонентов микробетона. Колобов Е. М.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1084—1087

Термодинамический потенциал соединений, составляющих цементный камень, является важной физ.-хим. характеристикой, связывающей энергетич. свойства простых в-в, составляющих цементный камень со строительными свойствами цемента. Соответствием между изменением термодинамич. потенциала и изменением прочности в условиях замораживания—оттаивания подтверждается положение о возможности определения устойчивости соединений гидратированного цемента в условиях переменных т-р на основе термодинамич. анализа. Резюме автора

33357. **Вымораживание влаги и нарушение структуры бетона, уложенного на морозе. Бужевич Г. А.,** Тр. Н.-и. ин-та бетона и железобетона Акад. стр-ва и архитект. СССР, 1957, вып. 1, 5—13

Приведены данные о потере влаги бетонными образцами при различных условиях хранения. М. Маянц

33358. **О подборе состава бетонной смеси заданной консистенции. Довжик В. Г.,** Бетон и железобетон, 1957, № 10, 412—413

Изложена методика определения состава жесткой бетонной смеси. Особенностью предлагаемого метода является возможность подбора смеси заданной жесткости при проведении всего двух замесов, один из которых является контрольным. М. Маянц

33359. **Изготовление цементных полов и бетонных настилов. Определение соотношения компонентов в смеси. Ротфукс** (Herstellung von Zementestrichen und Hartbetonbelägen. Ermittlung des Mischungsverhältnisses-Was ist bei ihrer Herstellung zu beachten?-Hohe Anforderungen werden gestellt. Rotfuchs Georg), Baugewerbe, 1957, 37, № 13, 446—450 (нем.)

Изложены требования к составу и условиям приготовления бетонной смеси, применяемой при изготовлении обычных цементных полов и твердых бетонных покрытий. Указывается, что добавка поливинилацетата к р-ру или бетону значительно повышает прочность сцепления между бетоном, применяемым для заделки поврежденных участков полов, и старым бетоном. М. Маянц

33360. **Использование огнеупорных бетонов в наземных сооружениях для авиации. Созье** (Utilisation des bétons réfractaires dans les ouvrages d'infrastructure pour l'aviation. Sauzier P. M.), Matér et techn. engins-fusées et aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A, 1956, 299—300 (франц.)

Приведены примеры использования во Франции огнеупорных бетонов (ОБ) на основе глиноземистого цемента с различными заполнителями для строительства наземных сооружений для авиации и управляемых снарядов. Для рабочих т-р до 900—1000° применяют ОБ, в которых заполнителем является вогезский трапп или шамот; до 1200° — шамот с содержанием 40—42% $Al_2O_3$; до 1500° — корунд. В последнем случае только верхний слой сооружения толщиной 5—6 *см* выполняют из ОБ с корундовым заполнителем, а остальное — с вогезским траппом. Бетонный р-р следует составлять с возможно более высоким цементно-водным числом. Рабочая т-ра газов в местах соприкосновения с покрытием ранее составляла 230°; в связи с применением турбореактивных двигателей с дожи-

гом топлива т-ра повысилась до 400—450°, никаких повреждений покрытия не наблюдается. ОБ с успехом используют также в сооружении дефлекторов для опытных машин вертикального взлета; намечается применение ОБ для стартовых площадок этих машин.
В. Злочевский

33361. **Расход угля при производстве железобетонных и бетонных изделий. Заунар** (Zużycie węgla dla produkcji elementów żelbetowych i betonowych. Zaunar Jan), Budown. przemysł., 1957, 6, № 10, 25—29 (польск.)

Рассматриваются пути экономии угля (топлива) за счет применения пластичного шлакового и быстротвердеющего цементов в произ-ве железобетонных изделий.
Б. Левман

33362. **Несколько замечаний об использовании радиоактивных изотопов. Шимон** (Několik poznámek k použití radioaktivních isotopů. Šimon L.), Stavivo, 1957, 35, № 8, 314—316 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Краткий обзор возможности использования радиоактивных изотопов (РИ) в строительстве и произ-ве строительных материалов. Путем определения поглощения γ-лучей радиоактивного $Co^{60}$ возможно исследование расположения арматуры и гомогенности структуры железобетонных конструкций. Добавка небольшого кол-ва РИ $Na^{24}$ к портланд-цементному шламу во вращающейся печи, с последующим определением интенсивности излучения шлама в разных местах по длине печи, позволила установить, что скорость продвижения цементного шлама в зоне кальцинации наибольшая, а в зоне спекания наименьшая. Тем же способом была измерена скорость продвижения массы во вращающейся печи для обжига керамзита.
С. Глебов

33363. **Эффективность гидрофобизации песчаника силиконами. Ланнинг** (The effectiveness of silicones as water repellents when applied to sandstone. Lanning F. C.), Trans. Kansas Acad. Sci., 1956, 59, № 4, 427—431 (англ.)

Описано действие силиконовых препаратов на 3 разновидности песчаников различных месторождений США.
Из резюме автора

33364. **Влияние хлоридов и сульфатов на капиллярную адсорбцию цементных растворов. Цунэяма** (Tsuneyama Gentaro), Ёгё кёкайси, J. Ceram Assoc. Japan, 1957, 65, № 735, 40—43; Тэцуду гидзюцу кэнкю сирё, J. Reilway Engng Res., 1957, 14, № 2, 47—50, 2 (японск.; рез. англ.)

Исследовалась капиллярная адсорбция образцов портланд-цементных р-ров с добавкой 20 видов хлоридов и сульфатов. Изучалось влияние хлоридов Mg, $Sn^{2+}$, Na, K, Cu, $Mn^{2+}$, Ba, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, Al и сульфатов Na, K, Cu, Zn, Al, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, Fe и Cr-квасцов. Образцы, содержащие хлориды, хранились во влажной среде при т-ре 20°, содержащие сульфаты — в воде при той же т-ре и извлекались оттуда за сутки до испытаний. Измерения величины адсорбции проводились в возрасте 7 и 28 суток прибором, сконструированным автором (РЖХим, 1955, 52637). Были также проведены испытания на прочность в возрасте 7,28 суток и 3 месяцев. KCl и NaCl обладают наибольшим эффектом понижения адсорбции, увеличивают прочность на изгиб р-ра в возрасте до 3 месяцев, но уменьшают прочность на сжатие от 28 суток до 3 месяцев.
Из резюме автора

33365. **Строительство дорог из дегтебетона. Рейнбот** (Teerstraßenbau. Reinboth K.), Strassen und Tiefbau, 1957, 11, № 10, 575—582 (нем.)

Рассмотрены характеристика физ.-хим. свойств дегтя и способы его использования в дорожном строительстве. Библ. 21 назв.
И. Смирнова

33366. **О смесях нефтяных битумов с тринидадским асфальтом. Штейнхильбер, Широтт** (Über Gemische von Erdölbitumen mit Trinidad-Asphalt. Steinhilber, Schirott), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 10, 360—361 (нем.)

Изложены результаты исследований свойств асфальтобетона с применением тринидадского асфальта.
М. Маянц

33367. **Вещества, увеличивающие адгезию в строительстве городских дорог на черных вяжущих. Рашиг** (Haftmittel im bituminösen Straßenbau. Raschig Kurt), Strassen-Asphalt- und Tiefbau-Technik, 1957, 10, № 22, 739—743 (нем.)

Рассмотрена необходимость применения в-в, увеличивающих адгезию черных вяжущих к заполнителю. В качестве таких в-в применяются поверхностноактивные в-ва, содержащие сильно полярные группы. Рассмотрены методы определения адгезии и влияние природы каменного заполнителя и вяжущего на адгезию.
И. Смирнова

33368. **Технология изготовления асфальтовых покрытий. Халмаги** (Tehnologia curentă a executării îmbrăcăminților asfaltice cu subif. Halmaghi O.), Rev. transp., 1957, 4, № 2, 70—75 (рум.; рез. русск., нем.)

Субиф представляет собой тонкую дисперсию битума в известковом молоке, содержащем $Ca(OH)_2$ в коллоидальном состоянии. Описана технология изготовления асфальтовых холодных смесей на основе субифа, находящих широкое применение в Румынии на строительстве сельских дорог. Перечислены требования, предъявляемые к исходным материалам, используемым для получения субифа, и дана технология нанесения асфальтовых покрытий.
Я. Матлис

33369. **Исследования в области асбестового шифера в Советском Союзе. Имамура**, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1957, № 128, 18—26 (японск.)

---

33370 К. **Влияние сульфитно-спиртовой барды на цементные растворы и бетоны. Саркисян Р. Р.**, Ереван, АН АрмССР, 1957, 97 стр., илл., 2 р. 50 к.

---

33371 С. **Шлак топливный для бетона** (Škváry pro škvárový beton). Чехосл. стандарт 722050, 1956

---

33372 П. **Шахтные печи для обжига известняка, доломита или магнезита с газогенераторами. Эйген** (Schachtofen zum Brennen von Kalkstein, Dolomit oder Magnesit, der mit einem Gasgenerator verbunden ist. Eigen Hans) [Rheinische Kalksteinwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 963584, 9.05.57

Шахтные печи, согласно патенту ФРГ (см. патентный сборник № 1, 1957, 100152), отличаются тем, что шахта в зоне обжига подразделена по крайней мере одной вертикальной стенкой. Стенка снабжена каналами, с одной стороны соединенными с шахтой, а с другой — проходящими через наружную стену печи и предназначенными для подвода в шахту генераторного газа и большей части воздуха, требующегося для горения. Устья каналов, по которым подводится в печь воздух, устраиваются в несколько расположенных друг над другом рядов, причем расстояние между ними увеличивается сверху вниз.
Е. Штейн

33373 П. **Способ циркуляции отходящих газов шахтных печей для обжига известняка и иных карбонатных пород. Эйген** (Verfahren zum Umwälzen von Abgas bei Schachtöfen zum Brennen von Kalkstein oder sonstigen Karbonaten. Eigen Hans) [Rheinische Kalksteinwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1001179, 11.07.57

Способ отличается тем, что смесь нагретого воздуха и горячих отходящих газов подается вентилятором

вместо зоны охлаждения в нижнюю часть зоны обжига шахтной печи. Г. Копелянский

**33374 П. Способ придания шероховатости доломиту и известняку для улучшения их сцепления с красочным покрытием. Краутвурст** (Verfahren zum Aufrauhen von Dolomit- und Kalkgestein zwecks Erzielung festhaftender Farbüberzüge. Krautwurst Hans) [Dolomitwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 960078 14.03.57

Способ искусств. придания шероховатости доломиту и известняку, особенно щебню, для улучшения их сцепления с красочным покрытием отличается тем, что придание шероховатости производится хим. или термич. способами. Хим. способ заключается в обработке поверхности камня такими кислыми агентами, которые образуют новые соединения. Термич.— в нагреве камня до такой т-ры, при которой его верхние слои декарбонизируются. Г. Копелянский

**33375 П. Способ изготовления строительных изделий** (Verfahren zur Härtung von Bauelementen) [Badische Bau- und Kunststoff G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1001174, 4.07.57

Способ изготовления строительных изделий из природного или искусств. ангидрита, затворяемого водой при введении ускорителей схватывания и различных добавок, отличается тем, что отформованное изделие после начала схватывания подвергается обработке перегретым водяным паром при атмосферном или повышенном давлении. Г. Копелянский

**33376 П. Материал и метод облицовки стен и потолка. Такуми.** Японск. пат. 1891, 16.03.56

Берется смесь из 50 вес. ч. 50%-ной эмульсии поливинилацетата, 50 вес. ч. 20%-ного водн. р-ра поливинилового спирта, 3 вес. ч. натриевой соли алкилбензолсульфокислоты и 100 ч. воды. Смесь тщательно перемешивают и добавляют 850 вес. ч. порошка гипса. Полученная быстросхватывающаяся масса наносится на поверхность стены тонким слоем, на который плотно накладывается водонепроницаемая эластичная бумага. Когда покрытие достаточно затвердеет, бумагу удаляют. Вместо поливинилацетата и поливинилового спирта могут быть использованы полихлорвинил, сополимеры хлорвинила и ацетатвинила. М. Гусев

**33377 П. Способ производства цемента при получении серной кислоты из гипса или ангидрита. Грисбах, Шпис** (Verfahren zur Herstellung von Zement bei der Gewinnung von Schwefelsäure aus Gips oder Anhydrit. Griessbach Robert, Spies Leonhard). Пат. ГДР 13472, 15.07.57

Способ произ-ва цемента при получении серной к-ты из гипса или ангидрита отличается тем, что при корректировании состава сырьевой смеси применяются в качестве железосодержащей добавки к ангидриту или гипсу гомогенизированные топливные шлаки бурых углей, а сырьевая смесь из ангидрита, шлака и угля вводится в восстановительную печь в отформованном виде. Все кол-во потребного угля для восстановления вводится в виде буроугольного кокса. Е. Штейн

**33378 П. Проницаемая гипсовая форма. Гарднер** (Permeable plaster mold. Gardner George R.) [Aluminum Co. of America]. Пат. США 2754220, 10.07.56

Патентуется способ изготовления гипсовых форм для отливки металла, обладающих такой же проницаемостью для газов, как и песчаные формы, но сохраняющих преимущества гипсовых форм. В материале формы содержатся равномерно распределенные и сообщающиеся между собой воздушные включения диам. 0,5—0,33 *мм*. Прочность материала на сжатие составляет 35—175 *кг/см*$^2$. Материал состоит в основном из полностью гидратированного гипса или α-гипса. Состав шликера: 1 ч. обожженного гипса и 0,85 ч. 4%-ного водн. р-ра пенообразователя (водорастворимого сульфонированного углеводорода). И. Смирнова

**33379 П. Усовершенствование составов магнезиального цемента и его использование. Чеккальди** (Perfectionnements aux compositions de ciment magnésien et à leurs applications. Ceccaldi Jean Colonna) [Éts. Fortin & Saunier]. Франц. пат. 1124569, 15.10.56

Патентуется способ улучшения качества магнезиального цемента путем введения абиетиновой к-ты. Электропроводность цемента уменьшается, водонепроницаемость и механич. свойства улучшаются. И. Смирнова

**33380 П. Использование продуктов реакции между силицидом кальция и окисью магния. Нагаи.** Японск. пат. 8484, 21.11.55

К порошку силицида кальция добавляют порошок каустич. магнезита. Эту смесь помещают в металлич. или керамич. резервуар, герметически закрывают и нагревают под вакуумом при давл. ~ 3 *мм* рт. ст. до 900—1200°. Образующиеся пары металлич. Mg конденсируются в другом конце реактора, где нагревания не происходит и, следовательно, т-ра значительно ниже, чем в том конце, где происходит нагревание поступающей смеси. В результате получают чистый металлич. Mg. В реакторе после извлечения из смеси металлич. Mg, в виде его паров, остается остаток, содержащий главным образом известь и $SiO_2$, в небольших кол-вах $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$ и небольшое кол-во непрореагировавшего MgO. Этот остаток используется при изготовлении гидравлич. цемента. Каустич. магнезит может быть заменен слабо обожженным при т-ре 800—900° доломитом. В. Зломанов

**33381 П. Способ производства цветоустойчивых покровных слоев из глиноземистого цемента с волокнистым заполнителем** (Verfahren zur Herstellung von farbbeständigen Deckschichten aus faserhaltigem Tonerdezement) [Amiantus A.-G.]. Швейц. пат. 313937, 14.07.56

После удаления из свежеотформованного цементного изделия воды затворения на него наносится слой глиноземистого цемента, содержащего волокнистые наполнители. Нанесение слоя осуществляется с помощью форматных вальцов папмашины. К глиноземистому цементу добавляются замедлители схватывания, сахар, флюаты и добавки, связывающие известь. Основной портланд-цементный слой и покровный слой, содержащий глиноземистый цемент, изготовляются в виде отдельных слоев на папмашине и соединяются после удаления воды затворения. Е. Штейн

**33382 П. Способ изготовления элементов для облицовки. Арну** (Procédé de fabrication d'élément de revêtement décoratif. Arnoux Jean). Франц. пат. 1125079, 23.10.56

Патентуется способ изготовления облицовочных элементов из р-ра на глиноземистом цементе с добавкой белого цемента и красителя. Для получения гладкой и блестящей поверхности изделия дно формы изготовляют из стекла или другого полированного материала, который покрывают спец. смазкой. И. Смирнова

**33383 П. Смазка, облегчающая распалубку изделий из бетона. Гутьеррес** (Mélange facilitant le démoulage des pièces en béton. Gutierrez Benjamin). Франц. пат. 1124325, 9.10.56

Патентуется состав смазки (в %): масло 4, газойль 87, карбонил 5, крезол 4. И. Смирнова

**33384 П. Способ повышения сцепления между натянутой арматурой и бетоном в предварительно напряженном железобетоне. Фольмер, Тило** (Verfahren zur Verbesserung des nachträglichen Verbundes zwischen vorgespannten Stählen und dem Beton bei Spannbeton. Vollmer Hans, Thilo Friedrich)

[Hans Hauenschild Chemische Fabrik K. G.]. Пат. ФРГ 962594, 25.04.57

Способ отличается тем, что в инъектируемую растворную смесь вводится разжижающая добавка, состоящая из нитратов натрия и кальция, сульфитного щелока с предельным содержанием общего сахара 3%, причем в составе сахара допускается наличие до 20% гексозы и до 10% глюкозы, и алюминиевого порошка, вызывающего вспучивание растворной смеси. Кол-во газообразователя должно быть таково, чтобы была устранена усадка р-ра и обеспечено полное заполнение им каналов в конструкции. Е. Штейн

33385 П. **Производство искусственного облицовочного мрамора. Табата.** Японск. пат. 1491, 20.03.54

Способ заключается в попеременном нанесения цементной пасты различного цвета на тонкую эластичную пластину (резиновую или из пластмассы). Затвердевшие слои затем отделяют от пластины. М. Гусев

33386 П. **Способ изготовления строительных деталей малого удельного веса. Щастный** (Verfahren zur Herstellung von Bauelementen mit niedrigem spezifischem Gewicht. Stastny Fritz) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 964217, 16.05.57

Способ отличается тем, что мелкокусковые пористые пластмассы, имеющие закрытые поры, смешиваются с водн. р-ром вяжущего, формуются, а затем затвердевают. Г. Копелянский

33387 П. **Способ нанесения штукатурки** (Verfahren zur Herstellung eines Verputzes) [Flaminio Osta-Tschudin]. Швейц. пат. 310759, 14.01.56

Кусочки стекла размером 1—3 *мм* смешиваются с цементом, известью-пушонкой и водой до получения пластичной массы. Масса наносится на грунт и после отвердения обрабатывается щеткой до обнажения стекла. Е. Штейн

33388 П. **Способ производства раствора для наружной и внутренней штукатурки. Фукс** (Verfahren zur Herstellung eines Mörtels für Wand- und Deckenputz. Fuchs Ernst). Пат. ФРГ 1000729, 27.06.57

В качестве вяжущего применяется цемент или известь, а в качестве заполнителя — искусств. песок из сланцевой глины с большим содержанием карбонатов, обожженной при 980°. Е. Штейн

33389 П. **Песчаная смесь для строительного раствора. Тирстен** (Sand mixture useful in making masonry mortar. Tiersten David), Пат. США 2757096, 31.07.56

Патентуется применение строительного песка, содержащего поверхностноактивные добавки, инфузорную землю и активные кремнеземистые материалы вулканич. происхождения. Песок с указанными добавками дает удобоукладываемые р-ры, обладающие повышенной прочностью, водонепроницаемостью и морозостойкостью. И. Смирнова

33390 П. **Производство гибких асбесто-цементных плит. Оки** [Нодзава Сэкимэн Сэмэито Кабусики Кайся]. Японск. пат. 3488, 15.06.54

Берется смесь из 20% асбеста и 80% цемента, загружается в бункер. Из бункера при помощи барабана смесь подается на транспортер, который движется по роликам. Во время движения смеси по транспортеру из качающегося сита поступает асбестовое волокно, затем эта асбесто-цементная смесь в виде тонкого листа навивается на барабан. Когда на барабан навьется необходимое число слоев, последние снимают с барабана, разрезают и получают плиту нужной толщины. Плиту помещают в железную форму с металлич. сеткой и прессуют под давл. 80 *кг/см²*. М. Гусев

33391 П. **Способ и установка для обогащения асбеста, в особенности отходов асбестоперерабатывающей пром-сти. Штилер, Вегнер** (Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Asbest, insbesondere Abfällen der asbestverarbeitenden Industrie. Stieler Alfred, Wegner Heinz). [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 965391, 6.06.57

Способ обогащения асбеста, отличается тем, что предварительно измельченное сырье, желательно с размером частиц < 3 *мм*, обрабатывается (сортируется) с помощью электростатич. поля. Е. Штейн

---

**См. также:** Сто лет польской цементной пром-сти 31321. Применение измерительных приборов в цементной пром-сти 32779

## ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

33392. **Производство редких газов. Велета** (Výroba vzácných plynů. Veleta Jaroslav), Chem. průmysl, 1956, 6, № 11, 460—462 (чешск.)

Приведены сведения о применении и технологии получения редких газов; рассмотрено произ-во этих газов в Чехословакии. И. Елинек

33393. **Жидкий озон. Петтерс** (Flüssiges Ozon. Petters W. J.), Raketentechn. und Raumfahrtforsch., 1957, № 3, 78—79 (нем.)

Приведены свойства озона и указаны основные области его применения. Кратко рассмотрены результаты эксперим. работ по получению жидкого озона и длительному хранению его в спец. резервуарах. А. Ровинский

33394. **Очистка аргона от кислорода и азота. Бродянский В. М.,** Кислород, 1957, № 3, 27—33

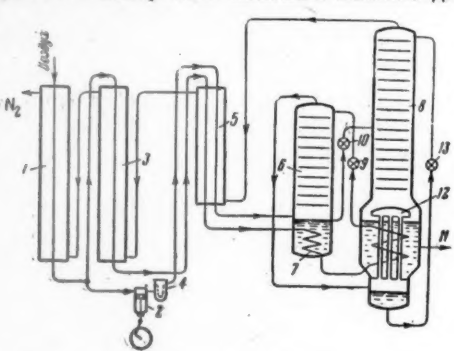
Приведена схема установки для очистки сырого аргона (I) от $O_2$ на активной меди с использованием для ее последующего восстановления смешанного городского газа; очистка I от $N_2$ осуществляется ректификацией с применением насоса жидкого I; производительность установки 25 *м³/час* очищ. газа при содержании 10% $O_2$ в сыром I. Описаны процессы приготовления, предварительной обработки и загрузки поглотительной массы в реакторы, а также схема регулирования и контроля процесса в реакторах по анализу газа на выходе или по изменению т-ры реакционной массы. Схема очистки от $N_2$ предусматривает, наряду с получением чистого I, отбор технич. продукта, содержащего 12—16% $N_2$. А. Ровинский

---

33395 П. **Усовершенствование процесса разделения воздуха путем его сжижения и ректификации при низкой температуре** (Perfectionnement à la séparation de l'air par liquéfaction et rectification a basse température). [L'Air Liquide (Soc. An. pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude)] Франц. пат. 1126478, 23.11.56

Предложена схема транспортной установки для получения жидкого $O_2$, отличающаяся частичным сжижением воздуха (В), расширенного в детандере. Очищ. и сжатый до 200 *кг/см²* В поступает в теплообменник *1*, где охлаждается до —40° обратным потоком $N_2$, после чего распределяется по двум направлениям: одна часть В направляется в поршневой детандер *2*, где расширяется до давл. 5 *кг/см²*, а другая часть В — в теплообменник-сжижитель *3*, где охлаждается обратным потоком $N_2$ до т-ры ниже крит. Из *2* расширенный В через фильтр *4* поступает в теплообменник *5*; туда же направляется В из *3* и обратный поток $N_2$ из воздухоразделительного аппарата. При охлаждении в *5* происходит частичное сжижение В,

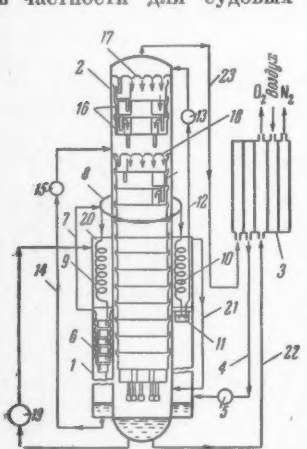
расширенного в *2*; в таком состоянии В поступает в нижнюю часть колонны высокого давления *6*, в которой под давл. 5 *кг/см²* происходит предварительная ректификация В с получением дистиллята, богатого $N_2$, и нижнего продукта с 36 ÷ 38% $O_2$. Тепло в испарителе *6* подводится за счет охлаждения В высокого давления в змеевике *7*, после чего В дополнительно охлаждается в испарителе колонны низкого давления




*8* и с помощью дроссельного вентиля *9* поступает на орошение *6*. Жидкость из *6* через дроссельный вентиль *10* вводится в среднюю часть *8*, где происходит ее ректификация с получением $N_2$ (дистиллят) и $O_2$ (нижний продукт), который выводится по линии *11* в жидком виде; газообразный $N_2$ из *8* выводится через *5*, *3* и *1*, где нагревается до нормальной т-ры. Дистиллят из *6* под давл. 5 *кг/см²* конденсируется в трубках конденсатора-испарителя *12* и используется в качестве флегмы для орошения *8*, для чего служит дроссельный вентиль *13*. Ю. Петровский

**33396 П. Аппарат для фракционирования.** Шиллинг (Fractionating apparatus. Schilling Clarence J.), [Air Products Inc.]. Пат. США 2760351, 28.08.56

Патентуется конструкция воздухоразделительного аппарата, отличающегося малой высотой и предназначенного для транспортных кислородных установок, в частности для судовых установок, работающих в условиях качки. Аппарат состоит из колонны высокого давления *1* и заключенной внутри нее колонны низкого давления *2*. Сжатый и очищ. воздух (В) охлаждается в теплообменнике *3* и по линии *4* через дроссельный вентиль *5* вводится в *1*, где происходит предварительное разделение В на $N_2$ и обогащенную $O_2$ жидкость, собирающуюся в нижней части *1*. Ректификация В осуществляется на тарелках *6* спец. конструкции; в кольцевом пространстве, образованном корпусом *1* и внешней поверхностью *2*, размещено несколько групп ректифицирующих элементов, каждая из которых питается флегмой независимо от других. Для образования флегмы газообразный $N_2$ по линии *7* поступает в кольцевой коллектор *8*, направляющий $N_2$ в ряд параллельно включенных змеевиковых конденсаторов *9* и *10*: число конденсаторов *9* соответствует числу групп элементов тарелок *6*, так как



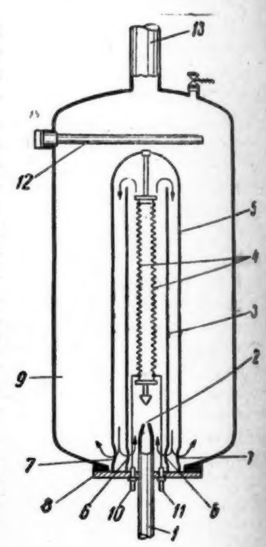

каждый конденсатор *9* питает флегмой отдельную группу; число конденсаторов *10* подбирается таким образом, чтобы кол-во получаемого в них жидкого $N_2$, который сливается в сборник *11*, было достаточно для орошения *2*. Из *11* жидкий $N_2$ по линии *12* через дроссельный вентиль *13* подается на верх *2*. Жидкость, обогащенная $O_2$, из нижней части *1* по линии *14* через дроссельный вентиль *15* вводится в *2*, где происходит дальнейшая ректификация В с получением $O_2$ и $N_2$. В *2* применены секционные тарелки *16* особой конструкции с самостоятельным питанием жидкостью каждой секции; распределение жидкости осуществляется распределителями *17* и *18*. Жидкий $O_2$, стекающий в нижнюю часть *2*, подается насосом *19* в испаритель *20*, в котором размещены конденсаторы *9* и *10*; здесь происходит испарение $O_2$ и он по линии *21* возвращается в *2*. Продукционный $O_2$ по линии *22* направляется в *3*; туда же по линии *23* поступает $N_2$, выходящий из *2*. Эффективность аппарата сохраняется при отклонениях его оси от вертикали в пределах 15°. Ю. Петровский

**33397 П. Аппарат для производства озона.** (Appareil pour la préparation de l'ozone) [Rheno A.-G.] Франц. пат. 1108567, 16.01.56

Конструкция отличается применением электродов конич. формы, имеющих острые выступы, что позволяет увеличить выход $O_3$ с 70 до 150 *г/квт-ч*. Выход $O_3$ возрастает при введении в озонатор ZnO или другого агента, стойкого к $O_3$. З. Ханмский

**33398 П. Газификация жидких газов, в частности углекислоты, методом расширения.** Бецлер (Entspannung und Überführung von Flüssiggasen, insbesondere Kohlensäure, aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand. Betzler Martin) [Minimax A.-G.]. Пат. ФРГ 956584, 24.01.57

Предложен метод перевода жидких газов (ЖГ), в частности углекислоты, в газообразное состояние путем расширения с одновременным подводом тепла в зону расширения. ЖГ поступает через трубу *1* к расширительному соплу *2*, размещенному внутри центральной трубы *3*. На выходе из *2* внутри небольшой зоны происходит расширение ЖГ и переход его в газообразное состояние. Через отверстия *6* в трубе *3* в зону расширения инжектируется уже подогретый газ (Г); в результате смешения его с холодным Г предотвращается выпадение углекислоты в виде льда. ЖГ, прошедший *2* вместе с Г, поступавшим через *6*, поднимается по трубе *3*. В верхней части последней расположен электроподогреватель *4*; проходя через *4*, Г нагревается и поступает в кольцевой канал, образуемый трубами *3* и *5*, и движется противоточно ЖГ, идущему от *2*. В нижней части кольцевого канала Г разделяется на два потока: один возвращается в зону испарения к соплу *2*, другой через отверстия *7* и трубу *13* выводится из аппарата. Трубы *3* и *5* монтируются на фланце *8*, через который выводятся контакты электроподогревателя *10* и *11*. На *8* крепится также корпус аппарата *9*. Для измерения т-ры полученного газа аппарат снабжен датчиком *12*. А. Каган



# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ

Рефераты 33399—34997 **№ 10** 25 мая 1958 г.


# IV

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 3)

### ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

33399. **Новые химические процессы. Майор** (Procédé nouveaux. Mayor Y.), Ind. pétrole, 1957, 26, № 3, 59—60 (франц.)

Краткое описание новых процессов — пиролиза жидких углеводородов в электрич. дуге в $C_2H_2$ и непредельные углеводороды, получения катионообменных смол сульфированием нефтяного кокса, органич. синтеза из CO и водяного пара, полимеризации этилена действием γ-лучей и окислением $C_3H_8$ и $C_4H_{10}$ кислородом в альдегиды и спирты. Г. Марголина

33400. **Состояние и перспективы развития проблемы синтеза основных мономеров для СК. Горин Ю. А.** Хим. пром-сть, 1957, № 2, 65—70

Обзор способов синтеза основных мономеров для каучуков общего назначения. Наиболее эффективно и перспективно использование продуктов нефтедобычи и нефтепереработки (этилена, пропилена, бутана, бутиленов, изобутилена, изопентана и т. п.), получающихся в результате комплексной переработки нефтепродуктов. Важное значение имеет также природный газ, являющийся источником сырья при получении ацетилена окислительным пиролизом метана. А. Вавилова

33401. **Одновременное получение четыреххлористого углерода и перхлорэтилена из ацетилена. Терме** (Production simultanée de tétrachlorure de carbone et de perchloréthylène à partir d'acétylène. Thermet R.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 4, 351—356 (франц.; рез. англ., исп.)

CH≡CH (I) вводят в р-цию с $C_2Cl_6$ и, точно регулируя т-ру и соотношение реагентов, получают заданные кол-ва перхлорэтилена (II) и $CCl_4$ (III). Процесс состоит из трех стадий: получение III при 650—700° по ур-нию $C_2Cl_4 + 2Cl_2 \rightleftarrows 2CCl_4$, хлорирование II при 200—250° в присутствии активированного угля: $C_2Cl + Cl_2 \rightarrow C_2Cl_6$ и взаимодействие I с $C_2Cl_6$ при 320° и присутствии угля, пропитанного р-ром $CuCl_2$; $3C_2Cl_4 + C_2H_2 \rightarrow 4C_2Cl_4 + 2HCl$. Часть полученного II возвращается в цикл для получения III. Приведены кривые, показывающие зоны стабильности системы $Cl_2$, II, $C_2Cl_6$ и III, при разных т-рах. Изучены термодинамика и кинетика процесса. Приведены таблицы стехиометрич. отношений реагирующих в-в во всех стадиях, таблица термодинамич. данных, расчеты констант скоростей р-ций. Даны схема и описание работы опытной установки по произ-ву III и II. В. Красева

33402. **Парофазная гидратация окиси этилена. Гамильтон, Мецнер** (Vapor phase hydration of ethylene oxide. Hamilton G. E., Metzner A. B.) Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 5, 838-846 (англ.)

Изучена каталитич. активность кислых ионообменных смол при парофазной гидратации окиси этилена (I) в этиленгликоль. Р-ция проводилась при 110—200°, мол. отношении водяной пар: I от 7,5 до 32 и общем давлении ~1,2 *ат*. Для интерпретации кинетич. данных адсорбция I на Amberite IR-120 изучалась от 80 до 180° при 1 *ат*. Как сильнокислые, так и слабокислые ионообменные смолы являются специфич. катализаторами гидратации I в паровой фазе; сильнокислые катализаторы являются более активными, чем слабокислые. При использовании в качестве катализатора Amberlite IR-120 (диаметр частиц 0,35—0,71 *мм*), при 115—140° стадией, определяющей скорость р-ции, является скорость р-ции I, и скорость массопереноса продуктов р-ции в газовой фазе; распределение продуктов (РП) зависит от адсорбционного равновесия и диффузионного сопротивления газовой пленки переносу масс, а также от скорости течения масс через катализатор, РП почти не зависит от мол. отношения водяного пара к I. При более высоких т-рах стадией, определяющей скорость р-ции, является скорость адсорбции I на активных центрах катализатора и скорость массопереноса продуктов в газовой фазе; РП, очевидно, зависит от адсорбционного равновесия продуктов, от диффузионного противодействия газовой пленки переносу масс, от природы химич. р-ций; РП заметно зависит от скорости течения масс и от мол. отношения водяного пара к I. После некоторого понижения активности и кислотности катализатора в течение первого часа никаких дальнейших изменений не происходит до конца р-ции (всего 6 час.). Между 80 и 180° наблюдается три различных типа адсорбции I на сухом катализаторе: ниже 110° происходит сильная физич. адсорбция, между 110—150° наблюдается слабая хемосорбция и выше 150° сильная хемосорбция. Приводится технологич. схема и описание процесса, а также отдельная схема и описание адсорбционного аппарата. Г. Швехгеймер

33403. **Производство адипиновой кислоты. Шервуд** (La fabrication de l'acide adipique. Sherwood Peter W.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 5, 483—486 (франц.; рез. англ., исп.)

Циклогексан окисляют воздухом при 130—145° в

присутствии нафтената Co в смесь циклогексанола и циклогексанона, которую окисляют при 55—85° в присутствии солей Cu и V 50—60%-ной $HNO_3$. На 1-й стадии выход за один проход 15—20%, общий выход циклогексанола и циклогексанона с учетом других продуктов, дающих при окислении адипиновую к-ту (I), 80—85%. На 2-й стадии выход I 90—93%. На основании литературных данных перечислены мероприятия, позволяющие повысить выход I. В. Красева

**33404. Ациклические органические нитропроизводные. Майор** (Les dérivés nitrés organiques acycliques. Mayor Y.), Chimie et industrie, 1957, 77, № 5, 1043—1050 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор методов получения, хим., физ. и физиологич. свойств $CH_3NO_2$, $C_2H_5NO_2$, $CH_3CH_2CH_2NO_2$ и $CH_3CH—(NO_2)CH_3$. Указаны области их применения, а также продуктов, получаемых из них. В. Красева

**33405. О закономерностях образования алкилбензолов в процессе алкилирования. Плюснин В. Г.** В сб.: хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 396—413

Выведены кинетич. ур-ния для последовательной р-ции замещения водорода в бензольном ядре алкильными группами. Применимость ур-ний проверялась эксперим. данными по алкилированию $C_6H_6$ пропиленом, *н*- и изобутиленами в присутствии HF. Показано, что данная р-ция является последовательной первого порядка. На основе кинетич. ур-ний для такой р-ции установлено соотношение между константами скорости образования алкилбензола при алкилировании $C_6H_6$ пропиленом и *н*-бутиленами, дающее количеств. характеристику реакционной способности $C_6H_6$ и его гомологов в зависимости от величины и разветвленности алкильных групп; выведены ур-ния, позволяющие установить состав системы в зависимости от мол. соотношения олефин: $C_6H_6$ при алкилировании $C_6H_6$ пропиленом, *н*- и изобутиленами. При алкилировании $C_6H_6$ пропиленом замещение идет до четырех изопропильных групп, при этом для каждого алкилбензола (за исключением последнего) имеется максимум его содержания в системе, соответствующий мол. соотношению, примерно равному числу алкильных групп в алкилбензоле. Моноизопропилбензол в чистом виде может быть получен только при большом избытке $C_6H_6$. Получение только ди- и триизопропилбензола невозможно. При алкилировании $C_6H_6$ *н*-бутиленом замещение идет до двух алкильных групп, расположенных в пара-положении. При алкилировании $C_6H_6$ изобутиленом часть последнего полимеризуется; полимерные продукты накапливаются в системе, начиная с молярного соотношения 0,25. С уменьшением избытка $C_6H_6$ кол-во полимерных продуктов нарастает примерно по прямой. Указано, что установленные закономерности образования алкилбензолов являются общими для всех катализаторов. Б. Энглин

**33406. Гидрогенизация фенантрена на промышленных катализаторах. Майоров Д. М.**, Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 7, 1108—1115

Исследовалась гидрогенизация фенантрена в присутствии промышленных катализаторов [железного (ЖК) и алюмомолибденового] при 400—485° и давлении $H_2$ 80—300 *ати*. Установлено, что р-ция гидрирования на железном катализаторе протекает по порядку, близкому к нулевому, относительно фенантрена и продуктов его распада, и по первому, относительно $H_2$. Скорость р-ции можно выразить (для т-ры 450°) ур-нием: $w = k \cdot P$, где $w$ — скорость поглощения $H_2$ фенантреном в *мл мин/г*$_{кат}$, $k$ — константа скорости р-ции (в *мл* $H_2$/*мин ати г*$_{кат}$), $P$ — парц. давление $H_2$ (в *ати*). Зависимость константы скорости р-ции гидрирования от т-ры выражается ур-нием: $\lg K = 11\,400/2{,}3RT + 2{,}2$, где 11 400 — кажущаяся энергия активации процесса. Скорость гидрирования фенантрена на алюмомолибденовом катализаторе в несколько раз больше, чем на промышленном ЖК. Авторы предполагают, что необходимость применения высокого давления $H_2$ (от 300 до 700 *ати*) на промышленных установках жидкофазной гидрогенизации вызвана низкой активностью ЖК. Опыты проводились в автоклаве из нержавеющей стали ЭЯ-1-Т. В автоклав загружали 200 *г* фенантрена и 20 *г* катализатора. Закрытый и продутый аппарат наполняли $H_2$ до необходимого давления и нагревали до 450—485° (в массе). Турбулентное перемешивание достигается применением мешалки со скоростью вращения 2800 об/мин ($R_e \simeq 30\,000$). Расходуемый $H_2$ непрерывно пополнялся из градуированного буфера, так чтобы система все время оставалась под постоянным давлением. После окончания р-ции полученную смесь быстро охлаждали до 350°. Полученный гидрогенизат разделяли на жидкую и твердую часть. Установлено, что с увеличением давления и продолжительности р-ции (от 1 до 7 час.) выход жидких продуктов увеличивается, а их уд. вес уменьшается. Гидрогенизат, представляющий собой продукт сложного хим. состава, разгонялся в вакууме. Сульфированием фракций, полученных при разгонке продуктов гидрогенизации при 450° и давл. 300 и 150 *ати*, установлено, что гидрогенизаты не содержат пергидрофенантрена. Гидрогенизаты, полученные гидрированием при 450° и 300 *ати* в течение 7 час., содержат производные бензола. А. Дабагова

**33407. Выделение фурана из контактных газов, образующихся при парофазном декарбонилировании фурфурола, при помощи органических растворителей. Кармильчик А. Я., Гиллер С. А.**, Latv. PSR zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 8, 105—108

Фуран (I) извлекают из контактных газов, образующихся при паро-фазном декарбонилировании фурфурола органич. р-рителями с т-рой кипения значительно выше т-ры кипения фурана (исследованы: бз., толуол, ксилол, этилцеллозольв, дикумилметан и фурфурол). Установлено, что лучшими из указанных р-рителей являются толуол и ксилол, обеспечивающие 97—100%-ное поглощение и возврат 92,2—95,6% фурана при отгонке. Пригодность р-рителей для поглощения фурана исследовалась пропусканием контактных газов через серию промывалок, в которые помещалось определенное кол-во р-рителя. В каталитич. трубку помещалось 20 *мл* катализатора и после активации его $H_2$ пропускалась смесь паров $H_2O$ (35 *мл/час*) и фурфурола (6,4 *мл/час*) при 450°. Продукты р-ции поступали в конденсаторы, охлаждаемые водой при 35—40°. $H_2O$ и непрореагировавший фурфурол конденсировались, а пары фурана и газы ($H_2$, $CO_2$ и др.) направлялись в 4 последовательно соединенные ловушки с испытуемым р-рителем. Из ловушек газы поступали в приемник, охлаждаемый до —60°. Установлено, что основное кол-во фурана (определяется по привесу) поглощается в первых двух ловушках, напр. для ксилола: в первой 60%, во второй 30%, в третьей 7%, в четвертой 4%. Р-рители этилцеллозольв, фурфурол, дикумилметан хорошо поглощают фуран (соответственно в кол-ве 100, 93,5 и 70—74%), но непригодны для использования из-за плохого возврата при ректификации (соответственно 80, 73,5 и 51—64,3%), видимо вследствие образования азеотропов. Бензол непригоден вследствие летучести. Исследования проводились с целью упрощения процесса выделения фурана для его использования как такового или в виде р-ров для получения эндоталя. А. Дабагова

**33408. Новые исследования в области химии фурана в Венгрии. Бережи, Келлай, Теттаманти**

(Recherches récentes dans le domaine de la chimie du furane en Hongrie. B e r e g i L. G., K a l l a y F., T e t t a m a n t i K.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 4, 347—350 (франц.; рез. англ., исп.)

Изучена возможность превращения фурфурола в производные жирного ряда. Гидрированием фурфурола в газовой фазе при 220—250° над Cu — Cr на $Al_2O_3$ получен с хорошим выходом сильван, из которого действием $H_2$ при 80 *ат* и 120—130° получен тетрагидросильван, выход 80%. Изучены условия и механизм р-ции разрыва гидрированного кольца фурана. Показано, что р-ция идет по схеме: $\overline{OCH_2(CH_2)_2CH_2} + HCl \rightarrow OH(CH_2)_4Cl \rightarrow Cl(CH_2)_4Cl + H_2O$. Кроме того, частично образуется $Cl(CH_2)_4O(CH_2)_4Cl$. Катализатором является хлоргидрат пиридина. Более продолжительное действие HCl-газа на эквимолярную смесь тетрагидросильвана и хлоргидрата пиридина дает 1,4-дихлорпентан с выходом 97%. Действие NaCN на 1,4-дихлорбутан в метилцеллозольве или водн. спирте приводит к образованию нитрила 4-хлоркапроновой к-ты. Длительным нагреванием 1,4-дихлорпентана с NaCN получен 2-метиладипонитрил с выходом 40%.

В. Красева

---

33409 П. **Способ экстракции изобутилена** (Procédé d'extraction de l'isobutylène) [Esso Research and Engineering Co.]. Франц. пат. 1119568, 21.06.56

Из смеси газов, содержащих изобутилен (I), его извлекают двухступенчатой экстракцией $H_2SO_4$. Смесь углеводородов (УВ) с 4 атомами С, состоящая из 11% *н*-бутилена-1, 10% *цис*-бутилена-2, 7% *транс*-бутилена-2, 14% I, 23% *н*-$C_4H_{10}$, 31% *изо*-$C_4H_{10}$, 2% пентана и других УВ, подают в 1-й экстрактор вместе со спиртом и экстрактом из 2-й стадии при 32—43° (лучше при 37°) и 7—10,5 *ати*, откуда ее направляют в сепаратор. После охлаждения отделяется верхний слой УВ, еще не совсем очищенный от I; нижний слой представляет экстракт I в $H_2SO_4$. Верхний слой поступает во 2-й экстрактор, где I при 18—24° (желательно при 21°) и 3,5—10,5 *ати* полностью экстрагируется 65%-ной $H_2SO_4$. После разделения верхний слой, свободный от I, промывают р-ром NaOH, а нижний слой направляют в 1-й экстрактор. Экстракт, обогащенный I, для очистки от других УВ вместе с водяным паром и спиртом поступает в зону очистки, где при т-ре 49° УВ, растворенные в $H_2SO_4$, испаряются, а чистый экстракт, конц-ия $H_2SO_4$ в котором составляет 60%, поступает для разложения в среднюю часть колонны, в нижнюю часть которой подают пар. Т-ра вверху ~60°, внизу ~120°. Из колонны сверху выходит I и направляется для очистки в систему аппаратов, откуда получают 96%-ный I. Выходящую снизу 45%-ную $H_2SO_4$ подают в аппарат для регенерации. Приведены схема установки и описание ее работы.

В. Красева

33410 П. **Получение и выделение трихлорэтилена.** Б о р д н е р (Production and recovery of trichloroethylene. B o r d n e r C h a r l e s A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2758139, 07.08.56

Разработан безопасный метод получения чистого трихлорэтилена (I) из тетрахлорэтана (II), содержащего I, перхлорэтилен и другие хлоруглеводороды. Такие смеси обычно получаются в виде кубового остатка при отгонке I с водяным паром из продуктов обработки II известковым молоком (III). При этом процессе, особенно если смесь содержит небольшое кол-во HCl, образуется дихлорацетилен (IV), обладающий способностью к детонации, что приводит в взрывам, если его кол-во в дистиллате, получающемся при отгонке I с водн. паром, превышает 0,0115%. Для подавления образования IV при обработке $Ca(OH)_2$ смесей, содержащих I, поддерживают pH 11—12 (лучше 11,0—11,5) добавкой р-ра $CaCl_2$ (pH ниже 11,0 замедляет скорость процесса). Кол-во $CaCl_2$ составляет 10—15% от веса сухого в-ва в III. Приведена серия опытов крупного масштаба по обработке смесей, содержащих ~15% I, 20%-ным избытком $Ca(OH)_2$ в виде III при pH 11,3, которое поддерживалось добавкой р-ра $CaCl_2$. В каждом опыте реакционную массу кипятили с обратным холодильником 2 часа, после чего 10—14 час. продолжалась отгонка с водяным паром. В дистиллате конц-ия IV колебалась в пределах 0,0008—0,0088%, т. е. была гораздо ниже предельно допустимой.

Н. Дабагов

33411 П. **Способ галоидирования ненасыщенных углеводородов в газовой фазе** (Procédé d'halogénation de substitution des hydrocarbures non saturés en phase gazeuse) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1110970, 20.02.56

Реакцию проводят непрерывно, поддерживая смесь в турбулентном состоянии. Компоненты р-ции вводят в реакционную зону так, чтобы предотвратить возможность взаимодействия их до полного смешения. Стенкам реактора придают плавную аэродинамич. форму без мертвых пространств. Лучше всего применять сферич. или эллипсоидальную форму, форму яйца и т. п., причем так, чтобы самый большой размер не превышал более чем в 3 раза самый малый. Необходимая т-ра р-ции обеспечивается путем теплообмена через стенки или (и) путем нагревания или охлаждения вводимых газов. Продукт р-ции обычно содержит значительное кол-во непрореагировавшего углеводорода (содержание галогена в смеси предпочтительно < 1%); после отделения его возвращают в реактор. В сферич. реактор диам. 7 *см* при 510°/1 *ати* вводят пропилен через радиально направленную вводную трубку диам. 1 *мм* и $Cl_2$ через трубку диам. 0,5 *мм*, расположенную в плоскости большого круга сферы перпендикулярно к вводной трубке для пропилена, причем выводное отверстие расположено в той же плоскости большого круга в точке под углом 270° от точки ввода $Cl_2$. Мол. соотношение $C_3H_6 : Cl_2 = 3 : 1$. Расход $Cl_2$ составлял 81 *г/час*, расход $C_3H_6$ 83 *л/час* (при 20°). Продукт р-ции содержал 79% хлористого аллила и 0,2% дихлорпропана, против 76,3% и 6,1% соответственно при применении трубчатого реактора при том же соотношении исходных в-в и том же режиме т-ры и давления.

Я. Кантор

33412 П. **Способ регенерации избытка хлора при заместительном хлорировании** (Procédé de récupération de chlore en excès dans les chlorations de substitution) [Bozel-Maletra (Soc. Industrielle de Produits Chimiques]. Франц. пат. 1127957, 28.12.56

Газы, выходящие из аппарата хлорирования, промывают $CHCl{=}CCl_2$ (I) [причем образуется $CCl_3CHCl_2$ (II)] в насадочной колонне при т-ре ~20°. В случае хлорирования органич. к-т отходящие газы содержат немного хлорангидридов к-т, которые служат катализаторами р-ции присоединения $Cl_2$; при хлорировании других органич. в-в промывку I сопровождают УФ-облучением. 100 *кг* лед. $CH_3COOH$ хлорируют 440 *кг* $Cl_2$. Выходящие газы промывают при ~20° в насадочной колонне 200 *кг* I. При этом I циркулирует в замкнутой системе до превращения 80% I в II. Дальнейшая циркуляция смеси может привести к образованию $C_2Cl_6$. HCl-газ, содержащийся в выходящей из колонны смеси I и II, поглощают водой и после разделения слоев получают чистую HCl-кислоту (~22° Bé) и 295 *кг* смеси I, II и производных $CH_3COOH$. II, выделяемый из смеси известными способами, превращают в $Cl_2C{=}CCl_2$ термич. разложением или действием извести.

В. Красева

33413 П. **Получение фторолефинов.** А н д е р с о н (Process for preparing fluoroolefins from fguorocyclo-

butanes. Anderson John Lynde) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733278, 29.10.54

Описан новый способ получения фторолефинов пиролизом фторциклобутанов $CF_2CF_2CH_2CRR'$ (I), по схеме

$$CH_2 = CRR' + CF_2 = CF_2 \leftarrow I \rightarrow CF_2 = CH_2 + CF_2 = CRR',$$

где R, R' — атом H, алкил, циклоалкил, аралкил, арил, содержащий $\leqslant 8$ атомов C, либо R и R' являются одним 2-валентным радикалом (напр. метилен, этилиден, изопропилиден и др.), причем сумма атомов C в нем $\leqslant 13$. Р-цию проводят в кварцевой, никелевой, платиновой или стальной трубке (диам. $\sim 25$ *мм* и длиной $\sim 50$ *см*) или в трубке из тугоплавкого стекла аналогичных размеров (трубка для улучшения теплопередачи может быть заполнена инертным материалом, напр., кварцевыми кольцами диам. 6 *мм*) при 600—1000° (предпочтительно 900—750°) как при повышенном, так и при пониженном давлении (предпочтительное давл. $< 50$ *мм*) и миним. времени контакта. $C_6H_5CHCH_2CF_2CF_2$ (500 ч.) пропускают через трубку из стекла «Vycor» при 500° и давл. 4—8 *мм* в течение 5 час. Продукты р-ции собирают в ловушки, охлажд. жидким $N_2$. Ректификацией получают $C_6H_5CH{=}CF_2$ (II) (109 ч.), т. кип. 58—59°/47 *мм*; $n^{20}D$ 1,4885, 1,2- и (или) 2,3-дифторнафталин, т. пл. 61—63° и небольшие кол-ва исходного соединения. Из $CH_3CHCH_2CF_2CF_2$ в кварцевой трубке при 825° и давл. 10—20 μ получены $CF_2{=}CH_2$, $CH_3CH{=}CF_2{=}CF_2$. Из $(CH_3)_2CCH_2CF_2CF_2$ (800 ч.) при 800° и давл. 5 *мм* получен $(CH_3)_2C{=}CF_2$ (140 ч.). Из $(CH_3)_2C{=}CF_2$ (60 ч.) и $Cl_2$ (60 ч.) в запаянной трубке при 25° получен $(CF_2Cl)(CH_3)C{=}CH_2$ (60 ч.); т. кип. 46,5°; $n^{20}D$ 1,3580. Из $CH_2{=}CCH_2CF_2CF_2$ в кварцевой трубке при 800° и давл. 10 μ получены $CF_2{=}C{=}CH_2$ (газ при $\sim 20°$) ($\lambda_{max}$ 4,95) и $CH_2{=}CF_2 \cdot CF_2{=}C{=}CH_2$ с $Br_2$ образует $CF_2BrCBr{=}CHBr$, т. кип. 58—62°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5410. Из $C_6H_{13}CHCH_2CF_2CF_2$ (260 ч.) при 750° и давл. 3—13 *мм* получен $C_6H_{13}CH{=}CF_2$ ($\sim 8$ ч.), т. кип. 118—120°; $n^{25}D$ 1,3845—57. Пиролиз $CF_2CF_2CH_2CH_2$ (6,5 ч.) при 800° и давл. 1—2 *мм* дал исходное в-во (4,5 ч.) и газообразную смесь $CH_2{=}CF_2$ (85%), $CH_2{=}CH_2$ и $CF_2{=}CF_2$ (15%). Полученные соединения применяются в качестве мономеров и промежуточных продуктов в органич. синтезе (напр., при действии KCN на II образуется $C_6H_5CH{=}CFCN$; II димеризуется при 150° и давлении в несколько тысяч атмосфер, $CF_2{=}C{=}CH_2$ с акрилонитрилом дает $CH_2{=}CCH_2CH(CN)CF_2$, исходное соединение для получения фторсодержащих полимеров). Л. Герман

**33414 П. Получение галоидгидринов. Кебиш** (Verfahren zur Herstellung von Halogenhydrinen. Käbisch Gerhard) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 1001248, 27.06.57

Галоидгидрины получают р-цией жидких олефинов с HXO или $X_2$ (X — галоид) в водн. среде. В качестве водн. среды применяют слабокислые, слабощел. или нейтр., практически насыщ. галоидгидрином р-ры галогенидов щел. или щел.-зем. металлов. После отделения продукта часть водн. слоя (желательно после нейтр-ции основными соединениями щел. или щел.-зем. металлов и разбавления водой) возвращают в цикл. Уд. вес рециркулируемого водн. слоя должен быть больше, чем уд. вес неочищ. продуктов галоидирования. 6 *л* стирола (I) обрабатывают $Cl_2$ 10 час. при энергичном перемешивании в среде 120 *л* насыщ. хлоргидрина I (II) 25%-ного р-ра $CaCl_2$. В р-цию вводит $\sim 80\%$ I. Отделяют 6,8 *л* неочищ. продуктов хлорирования (*d* 1,165), содержащих 1075 *г* I, 4680 *г* II, 1630 *г* стиролдихлорида и 600 *г* остатка. Из водн. слоя отбирают 7 *л* р-ра, добавляют 7 *л* воды, нейтрализуют известью и затем используют р-р повторно. В аналогичном опыте без применения $CaCl_2$, получают 6 *л* смеси (*d* 1,154), содержащей 1130 *г* I, 3360 *г* II, 1740 *г* стиролдихлорида и 560 *г* остатка. Б. Фабричный

**33415 П. Получение алкиловых эфиров полиэтиленгликоля. Кано, Игараси** [Такэмото юси кабусики кайся]. Японск. пат. 8414, 21.12.54

40 *г* полиэтиленгликоля (I) (мол. в. 400), 40 *г* цетилхлорида и 4 *г* NaOH или 5,6 *г* KOH нагревают 2 часа при 120—130°, продукт фильтруют горячим для отделения KCl или NaCl. Получают колич. выход цетилового эфира I, т. пл. 28—29°. Э. Тукачинская

**33416 П. Способ очистки этинильных соединений. Ханущ** (Verfahren zum Abtrennen von Carbonylverbindungen aus Gemischen mit in Wasser wenig oder unlöslichen oxy- oder äthergruppenhaltigen Äthinylverbindungen. Hanusch Fritz), [Badische Anilin — & Soda-Fabrik A.— G.]. Пат. ФРГ 1000803, 19.06.57

Нерастворимые или малорастворимые в воде этинильные соединения, содержащие оксигруппу или простую эфирную группу, освобождают от примеси карбонильных соединений, обрабатывая смесь при т-ре от —10 до 30° большим кол-вом сильно кислого водн. р-ра (30—35%-ная HCl или $HClO_4$, $H_2SO_4$ конц-ией $\geqslant 50\%$, 40—70%-ный р-р $ZnCl_2$ или $KHSO_4$); при этом карбонильные соединения образуют ониевые соединения и переходят в водн. слой, который отделяют. Карбонильные соединения выделяют разбавлением р-ра водой, высаливанием или нейтр-цией. Смесь 20 *кг* этинилциклогексанола с 5 *кг* циклогексанона (I) вносят в 100 *л* перемешиваемой при 5° 50%-ной $H_2SO_4$. Перемешивают 15 мин., слои разделяют. Верхний слой не содержит I. Из р-ра $H_2SO_4$ нейтр-цией и экстрагированием эфиром выделяют 5 *кг* I. Аналогично очищают 3 метилпентин-1-ол-3 от $CH_3COC_2H_5$ (II). Этинильные соединения, напр. 3-метилпентин-1-ол-3, получаемый из II и $C_2H_2$, могут служить для получения лекарственных в-в.

Б. Фабричный

**33417 П. Способ получения производных замещенных акриловых кислот** (Fremgangsmade til fremstilling af substituerede akrylsyreforbindelser) [E. Terp Kemiske Fabrik]. Датск. пат. 81914, 21.01.57

Соединения общей ф-лы $R'CH_2C(COX){=}CR''R'''$ (R', R'' и R''' — H, алкил или арил, X — OH или алкоксил с 1—4 атомами C) получают р-цией α-замещ. алкинов общей ф-лы $R'C{\equiv}CC(R'')(Y)(R''')$ (Y — галоид, окси-, диалкиламино, -триалкиламмониевая или алкоксигруппа) с CO (или в-вами, отщепляющими CO в условиях р-ции) в среде воды или спирта (1—4 атома C), под давл. 5—300 *ат* в присутствии $H_2$ (или в-в, отщепляющих $H_2$; $\geqslant 1$ моля $H_2$ на 1 моль алкина) и катализатора — растворимых соединений Co или Ni, напр. $NiBr_2$, $Ni(CO)_4$, $Ni(CO)_2[(C_6H_5)_3P]_2$. Продукт р-ции в случае надобности может быть дегалоидирован или дегидрирован. В автоклав помещают катализатор (Ni на гранулированном $SiO_2$) и при 175° вводят смесь 1 моля 1-пропинола-3, 5 молей $CH_3OH$ и 0,02 моля $NiBr_2$. Одновременно накачивают смесь CO и $H_2$ (1 : 1, по объему) до давл. 150 *ат*. После р-ции отгоняют избыток $CH_3OH$, остаток перегоняют с водяным паром, органич. слой перегоняют в вакууме. Получают метилметакрилат (I), который во

ствие избытка $CH_3OH$ не полимеризуется в условиях р-ции; вместо $NiBr_2$ можно применять 0,02 моля $Ni(CO)_2[(C_6H_5)_3P]_2$. В реактор при атмосферном давлении помещают 1 моль 1-пропинола-3 и 1 моль $CH_3OH$. При 38—42° прибавляют 0,5 моля конц. р-ра HCl и 0,25 моля $Ni(CO)_4$, а затем 1 моль Zn и 2 моля конц. р-ра HCl. После растворения Zn р-р нейтрализуют $Na_2CO_3$ и отгоняют воду. Летучие в-ва, содержащиеся в остатке, пропускают над $Al_2O_3$ при 150—300°. Выделяют I, который очищают перегонкой с паром или в вакууме. Из гидроокиси 1-пропинил-3-триметиламмония и $CH_3OH$ получают I, который отделяют от $(CH_3)_3N$, из 3-хлорпропина-2 также получают I.

Б. Фабричный

33418 П. **Способ получения кислородсодержащих производных бутана. Франке, Титьен** (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Abkömmlinge des Butans. Franke Walter, Tietjen Diedrich) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 962787, 25.04.57

Диметилацеталь 3-кетомасляного альдегида (I) гидрируют под обычным или повышенным (до 300 *ат*) давлением при т-рах до 150° в присутствии катализаторов гидрирования (Ni, Cu и Cr на $SiO_2$, Cu и Cr на $SiO_2$, скелетный Ni или хромит Cu по Адкинсу) и получают 1-метоксибутанон-3, 1-метоксибутанол-3 (II) и диметилацеталь ацетальдоля (III). 20 *г/час* I гидрируют при 300 *ат* в проточной установке (емкость реактора 100 *мл*) с неподвижным слоем катализатора (15% Ni, 5% Cu, 1% Cr и 79% $SiO_2$). При 80° из 264 *г* I получают 190 *г* II (т. кип. 145°/760 *мм*; $d_4^{20}$ 0,9129; $n^{20}D$ 1,4143). Выход 91%. С катализатором содержащим 20% Cu, 1% Cr и 79% $SiO_2$ при 140° из 264 *г* I получают 134 *г* III, т. кип. 86°/20 *мм*, $d_4^{20}$ 0,9894, $n^{20}D$ 1,4200, 25 *г* II, 25 *г* метилбутилового эфира и 5 *г* диметилацеталя масляного альдегида. Гидрирование можно проводить в автоклаве. При этом в качестве побочного продукта образуется 1-метоксибутанол-3. Получаемые в-ва могут использоваться как р-рители и промежуточные продукты.

Н. Дабагов

33419 П. **Выделение чистой безводной муравьиной кислоты из ее разбавленных водных растворов. Клапрот** (Verfahren zur Gewinnung reiner wasserfreier Ameisensäure aus ihren verdünnten wäßrigen Lösungen. Klapproth Herbert) [Rudolph Koepp und Co. Chemische Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 961532, 11.04.57

HCOOH (I) экстрагируют из ее разб. водн. р-ров. В том случае, если р-ритель не может быть отделен от I перегонкой [*изо*-$C_4H_9OOCH$ или $(н-C_4H_9)_2O$ (II)], из смеси вымораживают чистую I. В случае использования р-рителя, который может быть отогнан от безводн. I [$(изо-C_3H_7)_2O$ (III) или *н*-$C_3H_7OOCH$ (IV)], смесь фракционируют, пока в ней не останется такое кол-во р-рителя (предпочтительно 10—30%), которое необходимо для растворения продуктов осмоления, образующихся за счет действия безводн. I на р-ритель при повышенной т-ре. I выделяют из оставшегося р-рителя вымораживанием; маточный р-р используют повторно. Из III, содержащего 15,2% I и 6,2% воды, отгоняют воду и III, пока конц-ия безводн. I не достигает 90%. Оставшийся р-р перемешивают при охлаждении. При 3° начинается кристаллизация безводн. I, конец кристаллизации определяют по снижению т-ры. Кристаллы отделяют от маточного р-ра и промывают небольшим кол-вом I, охлажд. до 8°. Выход 99,6%-ной I 76,5%. Безводн. р-р I в IV, т. кип. 81°, полученный обезвоживанием I азетропной перегонкой, фракционируют, пока содержание IV в остатке не будет равно 22%. Охлаждением до 3—4° вымораживают 99,3%-ную I, выход 63%. Перегонкой смеси безводн. I с метоксибутанолформиатом (т. кип. 155°) получают остаток, содержащий 31,5% метоксибутанолформиата. Этот остаток охлаждают при перемешивании. При т-ре ~3° выкристаллизовывается 99,5%-ная I, выход 69%. Фракционированием смеси безводн. I с II, т. кип. 141°, получают остаток, содержащий 15% II. Охлаждением перемешиваемого остатка до 3—4° выделяют 99,6%-ную кристаллич. I, выход 87%.

Б. Фабричный

33420 П. **Получение концентрированной муравьиной кислоты. Кнеппер** (Verfahren zur Herstellung von konzentrierter Ameisensäure durch Zersetzung von Formiaten mit Mineralsäure. Knepper Wilhelm). Пат. ФРГ 961530, 11.04.57

Концентрированную HCOOH (I) получают разложением формиатов, суспендированных в органич. жидкостях, в которых I нерастворима, и имеющих уд. в. 1, 3—1,8 (лучше 1,5—1,8) и т-ру кипения выше т-ры кипения I, напр. в хлорированных углеводородах [тетрахлорэтан, перхлорэтилен (II)], минер. к-той ($H_2SO_4$). Разложение ведут при такой т-ре, чтобы образующаяся I отгонялась в виде азеотропа. В реакторе с мешалкой суспендируют 3500 вес. ч. HCOONa в 6000 вес. ч. II и постепенно приливают 2650 вес. ч. конц. $H_2SO_4$. Т-ра вскоре повышается до 85—90° и начинает отгоняться азеотроп I с II, который расслаивается при охлаждении. После прибавления всей $H_2SO_4$ от смеси отгоняют оставшуюся I. Выход 96%-ной I 98,5%.

В. Красева

33421 П. **Метод получения устойчивых насыщенных жирных кислот. Логан** (Method for making stable saturated fatty acids. Logan Roger L.) [Kessler Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2727916, 20.12.55

Незамещенную алифатич. насыщ. к-ту, имеющую 9—22 атомов С, добавляют медленно небольшими порциями к расплавленной щелочи при т-ре $\leqslant 475$ в инертной атмосфере.

В. Шведов

33422 П. **Получение ненасыщенных карбоновых кислот, их эфиров, амидов или нитрилов. Фридриксен** (Verfahren zur Herstellung von ungesättigten Carbonsäuren deren Estern, Amiden oder Nitrilen. Friedrichsen Wilhelm) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 962428, 25.04.57

Насыщенные алифатич. спирты, содержащие $\geqslant 3$ атомов С, вводят в р-цию с акриловой, метакриловой или малеиновой к-той, их эфирами, амидами, нитрилами или с ангидридом малеиновой к-ты при 150—400° под давлением. Р-ция идет, напр. по схеме: $CH_3CH(OH)CH_3 + H_2C = CHCOOH \rightarrow H_2C \equiv CHCH_2CH_2CH_2COOH$ (I) + $H_2O$. Р-цию проводят в присутствии разбавителей (вода, насыщ. карбоновые к-ты, эфиры, углеводороды) и ингибиторов полимеризации [гидрохинон, пирогаллол (II) или аминофенолы]. 100 ч. акриловой к-ты (III), 250 *ч.* *изо*-$C_3H_7OH$ (IV), 200 ч. $C_2H_5COOH$ (V) и 1 ч. II нагревают в автоклаве, футерованном серебром, 30 мин. при 330°. Фракционированной перегонкой выделяют 49 ч. I, т. кип. 200—210°. Из 250 ч. *трет*-$C_4H_9OH$ (VI), 100 ч. III, 200 ч. V, 60 ч. воды и 1 ч. II (12 час., 200°) получают 130 ч. фракции с т. кип. 115—145°, состоящей из 82 ч. 2-метилгексен-1-овой-6 к-ты (VII), т. кип. 219°, и 48 ч. диметил-γ-валеролактона: из 250 ч. *н*-$C_3H_7OH$, 100 ч. III, 200 ч. V, 1 ч. *п*-аминофенола (VIII) (30 мин., 330°) получают 27 ч. фракции с т. кип. 95—155°/20 *мм*, состоящей из I и ее *н*-пропилового эфира; из 250 ч. VI, 100 ч. акрилонитрила, 200 ч. ксилола (IX) и 1 ч. II (30 мин., 300°) получают 42 ч. 2-метил-6-циангексена-1, т. кип. 184—186°; из 250 ч. амиленгидрата, 100 ч. III, 200 ч. V, 1 ч. VIII (30 мин., 315°) получают 127 ч. фракции с т. кип. 120—150°/20 *мм*, содержащей 36 ч. 2,3-диметилгексен-1-овой-6 к-ты, т. кип. 232°, и 91 ч. метилизопропилбутиролактона, т. кип. 235—240°; из 250 ч. IV,

200 ч. малеинового ангидрида, 200 ч. **V**, 1 ч. **II** (1 час, 310°) получают 41 ч. пропенилянтарной к-ты, т. кип. 135—140°/2 *мм*; из 400 ч. цетилового спирта, 200 ч. **III**, 200 ч. **V** и 1 ч. **II** (1 час, 330°, получают фракцию с т. кип. 160—270°/1 *мм*, которую экстрагируют разб. NaOH, подкислением экстракта выделяют 90 ч. нонадеценовой к-ты, т. кип. 190—200°/0,2 *мм*; из 200 ч. *н*-бутилового эфира **III**, 600 ч. **VI**, 400 ч. **IX** и 2 ч. **II** (30 мин., 300°) получают *н*-бутиловый эфир **VII**, т. кип. 217—227°; из 43 ч. нитрила метакриловой к-ты, 200 ч. **VI**, 200 ч. **IX** и 1 ч. **II** (2 часа, 310°) получают 10 ч. нитрила диметилгексеновой к-ты, т. кип. 60—66°/0,8 *мм;* из 172 ч. метакриловой к-ты, 500 ч. **VI**, 400 ч. $C_6H_6$, 5 ч. воды и 2 ч. **II** (3 часа, 300°) получают 95 ч. фракции с т. кип. 225—235°, которая состоит из примерно одинаковых кол-в 2,5-диметилгексен-1-овой-6 к-ты и изомерного ей насыщ. лактона; из 90 ч. амида **III**, 250 ч. **VI**, 250 ч. **IX** и 2 ч. **VIII** (45 мин., 330°) получают продукт с т. кип. 120—135°/0,6 *мм*. Перекристаллизацией из смеси гексана с этилацетатом выделяют 8 ч. чистого амида **VII**, т. пл. 84°. Описанные продукты могут применяться как промежуточные при получении мягчителей, пластич. масс и текстильных вспомогательных в-в. В. Красева

**33423 П. Способ получения эфиров одноосновных и многоосновных кислот из олефинов, окиси углерода и спиртов** (Procédé pour la production d'esters d'acides mono- et polycarboxyliques à partir d'oléfines, oxyde de carbone et alcools) [Montecatini, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica]. Франц. пат. 1114332, 11.04.56

Ненасыщенные соединения, содержащие по крайней мере одну олефиновую двойную связь, вводят в р-цию с CO и спиртом, напр. $CH_3OH$ (**I**) при 100—200° (130—180°) и 10—150 *ат* в присутствии карбонилов Co, растворимых в реакционной среде. **I** вводят в большом избытке, молярное отношение олефин: **I** должно быть 2—10 (3—8). Полученные метиловые эфиры ректифицируют. Эфиры высших спиртов получают переэтерификацией метиловых эфиров. В качающийся автоклав емк. 435 *мл* вводят 4,5 *г* тетракарбонила Co, 100 *мл* р-ра, содержащего 44,4 *г* циклогексена (**II**) и 34,7 *г* **I** и CO до создания давл. 140 *ат*, нагревают 7,5 час. при 165°. Отгоняют избыток **I** и 25,1 *г* **II** (56,5% от кол-ва, взятого в р-цию), получают 26,2 *г* метилового эфира циклогексанкарбоновой к-ты (**III** — эфир) и 4 *г* диметилацеталя цидлогексилальдегида. Выход **III** 78%, считая на вошедший в р-цию **II**. Аналогично при 165° и 138 *ат* из 30,8 *г* **II** и 48 *г* **I** получают **III**, выход 81%; при 165° и 145 *ат* из 19,2 *г* **II** и 60 *г* **I** выход **III** 83%; при 165° и 55 *ат* из 30,8 *г* **II** и 48 *г* **I** выход **III** 74%. Нагреванием 34,7 *г* олефинов, полученных дегидратацией 2-этилгексилового спирта, при давлении CO 150 *ат* в присутствии 4,5 *г* катализатора получают 9,2 *г* соответствующего метилового эфира. В тех же условиях из 23,5 *г* **II** и 53 *г* **I** получают 13,5 *г* эфира; из 17,6 *г* **II** и 63,5 *г* *н*-$C_4H_9OH$ получают выход бутилового эфира 45%. В. Красева

**33424 П. Перегонка эфиров акриловой кислоты** (Distillation of acrylates.) [The Distillers Co. Ltd] Австрал. пат. 165912, 24.11.55

Мономерные метиловые или этиловые эфиры акриловой к-ты (**I**) или соответствующие α-алкилзамещ. **I** перегоняют в присутствии смеси окислов азота и (или) водн. р-ра соли $HNO_2$ и из полученного **I** удаляют $NO_2$. Окислы азота получают действием минер. к-т ($H_2SO_4$, HCl) в отсутствие восстанавливающих или окисляющих агентов на соли $HNO_2$ и щел. (Na, Li, K) или щел.-зем. (Ba, Ca, Sr) металлов. В. Шведов

**33425 П. Получение β-бутиролактона каталитическим гидрированием дикетена. Зикст** (Verfahren zur Herstellung von β-Butyrolacton durch katalytische Hydrierung von Diketen. Sixt Johann) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 957480, 7.02.57

Каталитическое гидрирование дикетена (**I**) проводят над Pd-катализатором (возможно, на носителе) при т-ре от 0 до —10° в присутствии р-рителя, напр. этилацетата (**II**). 4 моля свежеперегнанного **I**, содержащего 4% $(CH_3CO)_2O$ и разб. 2-кратным кол-вом **II**, в присутствии 1 *г* Pd-черни гидрируют при встряхивании $H_2$ при 0°. После прекращения поглощения $H_2$ сливают р-р с катализатора, фильтруют и отгоняют **II**. В β-бутиролактон превращается ⩾93% взятого **I**, т-ра кипения продукта 59°/14 *мм*. Гидрирование можно проводить под давлением. В случае применения скелетного Ni получают смесь примерно равных кол-в β-бутиролактона и масляной к-ты, которую невозможно разделить перегонкой. Б. Фабричный

**33426 П. Получение эфира α,α-диэтилацетоуксусной кислоты. Карстенс, Рёнерт** (Verfahren zur Herstellung von α,α-Diäthylacetessigester. Carstens Ernst, Röhnert Helmut). Пат. ГДР 13388, 22.06.57

Эфир α,α-диэтилацетоуксусной к-ты получают этилированием ацетоуксусного эфира (**I**) избытком (30%) $C_2H_5Br$ (**II**) в присутствии $C_2H_5ONa$ (**III**), причем **III** прибавляют с такой скоростью, чтобы конц-ия **III** была < 3% (лучше < 2%). Р-р 204 *г* **III** в 1000 *мл* абс. $C_2H_5OH$ прибавляют по каплям при перемешивании к смеси 195 *г* **I** и 450 *г* **II** при т-ре бани 40°. Скорость прибавления **III** в первые 5 час. составляет 100 *мл/час*, затем 150 *мл/час*. Общее время прибавления 9—10 час. Т-ру постепенно повышают с 40 до 60° так, чтобы смесь все время слегка кипела. После р-ции содержание **III** должно составлять 0,5—1,0%. Б. Фабричный

**33427 П. Получение солей β-аминокислот или их эфиров. Граф** (Verfahren zur Herstellung von β-Amino-carbonsäureestern bzw. deren Salzen. Graf Roderich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 955509, 03.01.57

Соли или эфиры β-сульфаминокарбоновых к-т общей ф-лы $(R)(R')C(NHSO_2OR'')CH_2COOR''$, где R — органич. остаток или H, R′ — органич. остаток и R″ — щел. или щел.-зем. металл или органич. остаток (о получении см. РЖХим, 1958, 5515) обрабатывают сильными к-тами (HCl, HBr, HJ, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, $NH_2SO_3H$, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$) в присутствии спиртов ($CH_3OH$, $C_2H_5OH$, $C_3H_7OH$, *изо*-$C_3H_7OH$, $C_4H_9OH$). Из образовавшихся солей могут быть получены свободные эфиры аминокислот добавлением щелочи. К сухой измельченной смеси эквивалентных кол-в NaCl и ди-Na-соли β-сульфамино-β-метилмасляной к-ты (смесь получена омылением 197 ч. сульфохлорида лактама β-амино-β-метилмасляной к-ты водн. р-ром 120 ч. NaOH) прибавляют 100 вес. ч. 10%-ного р-ра HCl в безводн. $C_2H_5OH$, смесь перемешивают 20 мин. при слабом кипении. Отсасывают NaCl, фильтрат упаривают в вакууме, сиропообразный остаток растворяют в воде, извлекают эфиром, к кислому водн. р-ру при охлаждении прибавляют конц. р-р NaOH до щел. р-ции, эфир аминокислоты экстрагируют эфиром или $CH_2Cl_2$. После удаления р-рителя получают ∼ 100 вес. ч. этилового эфира β-амино-β-метилмасляной к-ты, т. кип. 69—70°/15 *мм*. Аналогично получают этиловые эфиры β-амино-β-фенилпропионовой, т. кип. 99—100°/0,3 *мм*, β-аминометилкапроновой, т. кип. 51°/0,4 *мм*, β-амино-β,δ,δ-триметилкапроновой, т. кип. 80°/0,6 *мм* и β-амино-β-этилэнантовой к-ты, т. кип. 74°/0,6 *мм*. Р-р 273 ч. диметилового эфира β-сульфамино-β-фенилпропионовой к-ты в 1000 ч. 15%-ного р-ра HCl в $CH_3OH$ кипятят 4 часа. Дальнейшей переработкой, описанной выше, получают 120—140 ч. метилового эфира β-амино-β-фенилпропионовой к-ты, т. пл.

24—25°. Из диметилового эфира β-сульфамино-β,δ,δ-триметилкапроновой к-ты аналогично получают метиловый эфир β-амино-β,δ,δ-триметилкапроновой к-ты, т. кип. 57—58°/0,4 *мм*. Получаемые в-ва являются полупродуктами для синтеза в-в, обладающих фармакологич. действием. Б. Фабричный

33428 П. **Способ предварительной обработки маслообразных лактамов. Мёйрер** (Verfahren zur Vorbehandlung von Lactamölern. Meier Cerhard). Пат. ГДР 13123, 25.04.57

Маслообразные нейтрализованные лактамы, полученные бекмановской перегруппировкой циклич. кетоксимов, содержащие 28—31% воды, 1,4—2% $(NH_4)_2SO_4$, 0,2—0,4% $NH_3$ и 0,1—0,3% кетона, обрабатывают мелко раздробленным газом (воздух, $N_2$), при повышенной т-ре, возможно в присутствии катализаторов окисления (ацетаты Co или Mn), после чего лактамы при их дальнейшей экстракции хлоруглеводородами не образуют эмульсий, выход перегнанных лактамов повышается на 1—3%. 1000 ч. маслообразного метилкапролактама (I), полученного перегруппировкой *о*-метилциклогексанона, помещают в широкую трубу, обогреваемую до 100°, и пропускают 100 объемов мелкораспыленного $N_2$ на 1 объем лактама в час. Через 3 часа отгоняется такое кол-во воды, что конц-ия **I** с 68% повышается до 77% и **I** освобождается от $NH_3$ и кетона. Очищ. I не образует эмульсии при обработке в 5-ступенчатом экстракторе, после вакуум-перегонки I имеет $KMnO_4$-число 520 сек. Выход чистого **I** 96% (при упаривании неочищ. **I** под атмосферным давлением и последующих экстракции и перегонке получают I с выходом 93%, $KMnO_4$-число 340 сек.). Приведены аналогичные примеры обработки смолообразного ε-капролактама, выход перегнанного продукта 98—99%. $KMnO_4$-число 940 сек. и 1500 сек. (в случае, если пропускание воздуха ведут в присутствии Mn-ацетата). Б. Фабричный

33429 П. **Получение бициклических производных метана. Лоц** (Verfahren zur Herstellung von bicyclischen Metanderivaten. Lotz Rudolff) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 965240, 6.06.57

Соединения общей ф-лы $(\overline{NHCOCH_2CH_2NHCH_2CH_2-CONHCH})_2CHR$ (I), где R — H, $CH_3$ или $C_6H_5$, получают р-цией ~ 1 моля $CH_2O$, $CH_3CHO$ или $C_6H_5CHO$ ~ 2 молями $\overline{NHCH_2CH_2CONHCH_2NHCOCH_2CH_2}$ (II) в присутствии к-ты. II получают из $CH_2O$, акрилонитрила, воды и HCl в газовой фазе в присутствии борфосфата, с последующей обработкой полученного $[Cl(CH_2)_2CONH]_2CH_2$ жидким $NH_3$; от образующегося $Cl(CH_2)_2CONHCH_2NHCO(CH_2)_2NH_2$ отщепляют HCl нагреванием в вакууме. 5 *г* II и 1 *г* 30%-ного р-ра $CH_2O$ нагревают в присутствии 1 капли конц. HCl. Моментально образуется I (R—H), т. пл. 155°. Аналогично получают I (R—$CH_3$), т. пл. 149—151° и **I** (R—$C_6H_5$), т. пл. 210—220°. Продукты пригодны для получения пластич. масс. Б. Фабричный

33430 П. **Получение динитрила адипиновой кислоты. Бургер, Даумиллер, Луцман, Веннер** (Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril. Burger Bruno, Daumiller Günther, Lutzmann Hermann, Wenner Gotthilf) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 960985, 28.03.57

1,4-дихлорбутан (I) при 80—110° вводят в суспензию цианида щел. или щел.-зем. металла в смеси моноалкилового эфира гликоля с водой. Соотношение **I**: :эфир гликоля = 1 : 1 — 1 : 4, соотношение эфир гликоля: вода = 1,5—25 : 1. К нагретой до 85° перемешиваемой суспензии 980 ч. (в пересчете на 100%-ный) технич. NaCN, содержащего ~ 5% воды, в смеси 2500 ч. $CH_3OCH_2CH_2OH$ (II) и 250 ч. воды в течение 4—5 час. прибавляют 1270 ч. I при 85—90°. После охлаждения отделяют NaCCl ( ~ 90% от теоретич. кол-ва) и промывают его II. Соль содержит ~ 5,3% NaCN, который регенерируют обычным образом. От фильтрата отгоняют воду и основное кол-во II. Выпавший NaCl, содержащий ~ 2% NaCN, отделяют, фильтрат перегоняют в вакууме. Получают 25 ч. I, 70 ч. нитрила δ-хлорвалериановой к-ты (III), т. кип. 58—64°/1 *мм*, 18 ч. промежуточной кислородсодержащей фракции и 908 ч. чистого адиподинитрила, т. кип. 150°/10 *мм*. III и обратный I снова вводят в р-цию с NaCN. Выход адиподинитрила 87%, считая на взятый NaCN, или 92%, считая на прореагировавший I. Б. Фабричный

33431 П. **Метод производства акрилонитрила. Карпентер** (Method of producing acrylonitrile. Carpenter Erwin L.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 511736, 12.04.55

Жидкий этиленциангидрин подают в зону дегидратации при т-ре 160—240°, содержащую NaOOCH (I) (катализатор дегидратации) и антивспениватель (2—10 вес.%, считая на I) — соединение типа моно- и диалкиловых эфиров полиэтилен- и полипропиленгликолей (напр., монометиловый эфир полиэтиленгликоля (мол. в. 550) или трипропиленгликоля), которые растворимы в воде и имеют т. кип. > 200°. Образующийся акрилонитрил (II) и воду выводят из реакционной зоны и выделяют II. В. Шведов

33432 П. **Производство хлорциана. Хюмер, Шульц** (Process for the production of cyanogen chloride. Huemer Hans, Schulz Hermann) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]: Канадск. пат. 510335, 22.02.55

Водный р-р HCN пропускают сверху вниз в колонну противотоком к $Cl_2$, вводимому снизу. Полученный ClCN промывают водой и промывные воды направляют в голову колонны, поддерживая в цикле 2—3% водн. р-ра HCN; вводят эквимолекулярные кол-ва $Cl_2$ и свежей HCN, так что конц-ия разб. HCN остается постоянной. Небольшую часть циркулирующего р-ра, соответственно кол-ву введенной воды, отбирают, отгоняют от нее HCN и ClCN и вводят их снова в процесс. Т-ра колонны 40°. Промытый ClCN может быть высушен нещел. осушителями. Приводится схема процесса. В. Шведов

33433 П. **Окисление меркаптанов до сульфокислот. Джонсон, Вулф** (Oxidation of mercaptans to sulfonic acids. Johnson Carl E., Wolff William F.), [Standard Oil Co.]. Пат. США 2727920, 20.12.55

Способ получения сульфокислот путем введения алкилмеркаптанов (I) в водн. р-р $HNO_3$, содержащий абсорбированный $O_2$, в присутствии каталитич. кол-в промежуточного продукта окисления I при значительном избытке р-ра $HNO_3$ по отношению к I. В. Шведов

33434 П. **Способ получения сульфоновых кислот или их солей** (Procédé de préparation d'acides organiques sulfoniques ou de leurs sels) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1110914, 20.02.56

Сультоны обрабатывают соединениями, содержащими подвижный атом H в воде или смеси ее с органич. р-рителями, предпочтительно в присутствии связывающего к-ту агента. К р-ру 0,1 моля 2,4,6-трихлорфенола в 50 ч. по объему 8%-ной водн. NaOH добавляют по частям при 35° 0,1 моля 1,3-пропансультона, быстро переходящего в р-р. После продолжительного времени из р-ра выделяется труднорастворимая в воде Na-соль 2,4,6-трихлорфеноксипропан-ω-сульфокислоты, выход 94% (теор.). Описано получение 3-хлорпропансульфоновой-1 к-ты, т. кип. 178—181°/1 *мм*, Na-солей фе-

нилтиопропан-, тиокарбонил-*бис*-тиопропан- и меркаптобензтиазол-S-пропан-ω-сульфокислот, а также получение $RCH_2CH_2CH_2SO_2Na$, где R — $(C_2H_5)_2NC(S)S$—, $(HOCH_2CH_2)_2NC(S)S$—, $NaO_3S(CH_2)_3NCH_2CH_2N[(CH_2)_3SO_3Na]CH_2CH_2$, и сульфобетаинов: $C_6H_5N^+(CH_2)_3SO_3^-$, $^+NH_2{=}C(NH_2)S(CH_2)_3SO_3^-$, $^+NH_2{=}C(NH_2)S(CH_2)_4SO_3^-$.
Я. Кантор

**33435 П. Способ производства формальдегидсульфоксилата цинка. Янсон** (Process for the production of zinc formaldehyde sulphoxylate from basic zinc formaldehyde sulphoxylate. Janson Alfons). [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A. G.]. Пат. США 2731483, 17.01.56

Формальдегидсульфоксилат Zn (I) получают без применения повышенного давления и добавок амиака или аминов действием на основной формальдегидсульфоксилат Zn (II) сернистой к-той, причем образуется I и $ZnSO_3$ (III): $2Zn(OH)(HSO_2CH_2O) + SO_2 \rightarrow ZnSO_3 + Zn(HSO_2 \cdot CH_2O) + H_2O$. Вследствие низкой растворимости III в воде, он выпадает в осадок и может быть легко отделен. 33 вес. ч. $SO_2$ пропускают в суспензию 160 вес. ч. II или эквивалентного кол-ва его гидрата в 400 вес. ч. воды при т-ре 25°. Выпавший осадок отделяют и получают 71 вес. ч. **III**. Р-р упаривают до начала кристаллизации и отфильтровывают выпавший I (после сушки 123 вес. ч.). Маточный р-р используют для приготовления суспензии новой порции II. Получающийся III может быть использован для получения соединения с $CH_2O$ с последующим восстановлением Zn-пылью в **II**, а также для получения бисульфита или гипосульфита Zn. В. Шведов

**33436 П. Очистка перхлорметилмеркаптана. Черчилл** (Purification of perchloromethyl mercaptan. Churchill John W.) [Mathieson Chemical Corp.] Канадск. пат., 511847, 12.04.55

Способ произ-ва перхлорметилмеркаптана (I) прямым хлорированием $CS_2$ (II) при т-ре ~30° в присутствии катализатора и без прямого облучения улучшен тем, что реакционную смесь (РС), полученную хлорированием II до полного превращения его в I и хлориды серы (ХС): а) обрабатывают избыточным кол-вом свежего II и кипятят полученную смесь 1 час для превращения ХС и других побочных продуктов в I и S, а затем выделяют I перегонкой; б) от РС отгоняют $SCl_2$ и отдельно обрабатывают остаток РС и $SCl_2$ свежими порциями II, как указано выше, и образовавшийся I отгоняют; в) прерывают р-цию хлорирования II после введения 2 молей $Cl_2$ на 1 моль **II**, полученную РС кипятят 1 час для превращения ХС в I и S, и отгоняют I. В. Шведов

**33437 П. Получение амидов и гидразидов β-дитиокарбамил и β-меркаптокарбоновых кислот. Джансен** (Preparation of beta-dithiocarbamyl and beta-mercapto carboxylic acid amides and the corresponding hydrazides. Jansen Jacob Eden) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2709706, 31.05.55

При р-ции соединений общей ф-лы $N{=}C(SH)SC(R)_2C(R)_2C{=}O$ (R—H, или алкил) с соединениями, содержащими NH-группу ($NH_3$, амины и гидразины), получены соединения общей ф-лы: $H_2NC({=}S)SC(R)_2C(R)_2CONR'R''$ (R — то же, что и выше, а группа NR′R″ является остатком амина или гидразина, применявшегося для р-ции). Г. Швехгеймер

**33438 П. Получение алифатических α-аминоспиртов и их производных. Мутс** (Procédé de préparation d' α-amino-alcools aliphatiques et de leurs dérivés. Muths) [Centre National de la Recherche Scientifique]. Франц. пат. 1122148, 3.09.56

α-аминоспирты ф-лы $R''(R')NCH(R)CH_2OH$ (R — H или алифатич. остаток с прямой или разветвленной цепью, R′ и R″ — алифатич., ароматич. или гидроароматич. радикалы) получают каталитич. гидрированием α-аминоальдегидов над скелетным Ni при 20° и давл. ⩾ 1 *ат* в жидкой фазе в присутствии р-рителя, напр. спирта. К 14,3 *г* $(C_2H_5)_2NCH(C_2H_5)CHO$ в 100 *мл* спирта прибавляют 10 *г* свежеприготовленного скелетного Ni и гидрируют 6 час. при ~ 20° и 1 *ат* до поглощения 1900 *мл* $H_2$; фильтруют, отгоняют спирт и перегоняют в вакууме. Получают $(C_2H_5)_2NCH(C_2H_5)CH_2OH$, выход 80%, т. кип. 63—64°/13 *мм*. Гидрированием 0,1 моля α-пиперидингептаналя в 100 *мл* спирта при 84 *ат* и т-ре ~ 20° получают α-пиперидиндигептанол, выход 75%, т. кип. 128—129°/11 *мм*. Аналогично при 1 *ат* получены α-пиперидинбутанол, выход 80%, т. кип. 92—93°/14 *мм*, $d^{19}$ 0,9228, $n^{19}D$ 1,4618; $(C_2H_5)_2NC(CH_3)_2CH_2OH$, выход 85%, т. кип. 68—69°/13 *мм*, $d^{20}$ 0,8794, $n^{20}D$ 1,4385; $(CH_3)_2NC(CH_3)_2CH_2OH$, выход 80%, т. пл. 52°; $(C_2H_5)_2NCH(C_5H_{11})CH_2OH$, выход 80%, т. кип. 107—108°/12 *мм*, $d^{14}$ 0,8511, $n^{14}D$ 1,4395. Исходные α-аминоальдегиды получают галоидированием соответствующих альдегидов с послед. конденсацией с аминами. В. Красева

**33439 П. Способ получения растворимых в воде продуктов конденсации мочевины с альдегидами. Шуленбург, Лейерцапф** (Verfahren zur Herstellung von wasserlöseichen Kondensationsprodukten aus Harnstoff und Aldehyden. Schulenburg Wilhelm, Leyerzapf Hermann) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 965766, 19.06.57

Конденсацию проводят в две стадии, причем в первой конденсируют мочевину (I) с ненасыщ. альдегидами в кислой среде, а во второй с насыщ. альдегидами, преимущественно с формальдегидом (II) в присутствии полиметилентетраминов [напр., гексаметилентатрамина (**III**), октаметилентетрамина (**IV**)] или в-в их образующих. Свойства получаемого продукта, напр. твердость, эластичность, прочность, зависят от соотношения в-в, а также от выбора полиметилентетрамина. На 1 моль I применяют 0,1—0,2 моля ненасыщ. альдегидов, 1—2 моля насыщ. альдегидов, 0,1—0,7 молей полиметилентетрамина. Продукты р-ции устойчивы, нечувствительны к т-ре, не имеют запаха **II** и могут применяться как таковые или после упаривания в вакууме при 15—25 *мм* рт. ст. 2,95 моля **I** растворяют в воде при нагревании в присутствии лед. $CH_3COOH$, устанавливают pH 3,9 и нагревают при 70° с 0,34 молями акролеина, охлажд. продукт смешивают с 5,55 молями **II** (30%-ный р-р) и **III** в кол-ве эквивалентном 1,84 моля **II**, и нагревают до 85—90°. Охлажд. р-р обрабатывают NaOH до pH 7. Р-р вполне устойчив и может применяться как аппретурное средство при отделке текстиля или после упаривания в вакууме в качестве устойчивого клея для дерева, пластмассы, бумаги; для тех же целей может служить продукт, получаемый аналогично, но с применением **IV** в кол-ве эквивалентном 1,88 моля **II**. Г. По[illegible]

**33440 П. Метод получения ксантогенатов тиофосфорной кислоты. Ямадзаки** [Сэнко сэйрэн кэнкюсё], Японск. пат. 120, 11.01.54

$(RO)_2PSCl$ (1 моль) растворяют в 1 *л* ацетона и при 40—60° прибавляют по каплям 1 моль $R'OC(S)SM$ и размешивают еще 30 мин. После фильтрования и отгонки ацетона получают $(RO)_2P(S)SC(S)OR_1$, выход 85%, т. кип. 85—87°/1 *мм*. Г. По[illegible]

**33441 П. Получение алкилфторсиланов. Енк[illegible]** (Verfahren zur Herstellung von Alkylfluorsilanen. Jenkner Herbert) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 965328, 6.06.57

Неорганич. фториды Si ($SiF_4$ или $Si_2F_6$) вводят

р-цию с $R_4Si$ (R — алкил) при 250—500°, под давлением. 144 *г* $Si(C_2H_5)_4$ нагревают при 300—350° 3 часа в автоклаве с 104 *г* $SiF_4$. Начальное давл. 13 *ати*, конечное давл. 44 *ати*. Получают смесь, содержащую 22% $SiF_3C_2H_5$, 46,6% $SiF_2(C_2H_5)_2$, 23,9% $SiF(C_2H_5)_3$ и 7,5% не вошедшего в р-цию $Si(C_2H_5)_4$. Конверсия $SiF_4$ 95%.

Б. Фабричный

**33442 П. Получение циклогексана. Беннет, Пфенниг** (Production of cyclohexane. Bennett Rufus B., Pfennig Reuban F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2766303, 9.10.56

Метод получения циклогексана (I) с чистотой ⩾95% из смеси I и ненафтеновых углеводородов (в основном диметилпентаны и ⩽5—10 об.% $C_6H_6$), заключающийся в вымораживании (0,33—30 мин.) углеводородной фракции с т. кип. 76,5—82° (содержащей 70—88 об.% I) при т-ре от —23° до —90°, отделении I (центрифугированием или фильтрованием). Маточный р-р прибавляют к исходной фракции. Смесь, содержащую 83 об.% I, охлаждают 3,25 мин. при —29° и центрифугируют 2 мин. при скорости, обеспечивающей 750-кратное увеличение силы тяжести, получают I, выход 30 вес.%, чистота 96%. При охлаждении до —73° получают I с выходом 67 вес.% и чистотой 95%, так же повышается выход I при увеличении времени центрифугирования. При изменении т-ры вымораживания и времени центрифугирования получают (перечислены: т-ра вымораживания в °C, время центрифугирования в сек., чистота I в мол.%): —40, 120, 95,5; —29, 120, 96; —40, 600, 99; —40, 900, 99; —40, 420, 98; —29, 110, 96; —29, 110, 99; —51, 360, 96; —68, 360, 95. Полученный I можно промывать ненафтеновыми углеводородами или другими в-вами, имеющими т-ру кипения, существенно отличающуюся от т-ры кипения I (напр. $C_3H_8$, $C_4H_{10}$, $C_5H_{12}$, $C_2H_5OH$, $CH_3OH$ и др.). Дается технологич. схема и ее описание. Г. Швейхгеймер

**33443 П. Дегидрирование ненасыщенных бициклических терпенов. Пайнс** (Dehydrogenation of aromatic bicyclic compounds. Pines Herman) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2754339, 10.07.56

Дегидрирование ненасыщ. бициклич. терпенов, содержащих 6-членный и 3- или 4-членные циклы (α- и β-пинены, α- и β-карены, α- и β-туйены и др.), в ароматич. соединения проводят при 100—400° (лучше 150—275°) под давлением инертного газа 0—200 *ати* (лучше 25 *ати*) в присутствии щел. или щел.-зем. металлов, а также их гидридов. Промоторами являются соединения, способные образовывать с данным катализатором металлорганич. соединение (напр., антрацен, тетралин, ацетиленовые соединения, *о*-хлортолуол, *о*-бромэтилбензол, пиридин, алкилпиридины, хинолин, изохинолин, перекиси и гидроперекиси). Дегидрирование протекает с разрывом малого цикла и образованием ароматич. углеводородов с алкильными заместителями. 68 *г* α-пинена нагревают 2 часа при 215—265° с 4 *г* Na и 1 *г* *о*-хлортолуола в 850-*мл* вращающемся эмалированном автоклаве под давлением $N_2$ (15 *ати*). Реакционную массу разлагают $C_2H_5OH$. Разгонкой верхнего слоя получают 40 *г* фракции, кипящей 153—171° ($n^{20}D$ 1,4460—1,4800). В остатке 7,0 *г* высококипящих соединений. Из нижнего слоя выделено 7,7 *г* продукта с т. кип. 145—174°. Около 42% от жидких продуктов состоит из ароматич. углеводородов (95% *n*-кумола и остальное 1,2,3-триметилбензол). Аналогичные результаты получены при дегидрировании β-пинена.

Н. Дабагов

**33444 П. Трифторметилциклопропаны. Шукис, Фьордализи, Круа** (New classes of cyclopropanes and processes of preparing them. Shukys Julius G., Fiordalisi Fernanda Misani, Croix Louise Speers) [Air Reduction Co., Inc.]. Пат. США 2727900, 20.12.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 21, 15583i (англ.)]

Раствор 20 *г* $CH_2N_2$ в 750 *мл* безводн. эфира облучают УФ-светом при 0,5° и в течение 30 мин. вводят 48 *г* $CF_3CH{=}CH_2$. Смесь облучают еще 2 часа и перегоняют. Получают 5-трифторметил-2-пиразолин (I), т. кип. 144—145°, $n^{20}D$ 1,3870. 41 *г* I перегоняют через колонку с 4 *г* платинированного асбеста (10% Pt) и 2 *г* порошкообразной KOH, нагретую до 220°, и получают трифторметилциклопропан (Ia), т. кип. 21,5—22°. 0,2 моля $CH_2N_2$ в 350 *мл* безводн. эфира прибавляют к 35 *г* $CF_3C(CH_3){=}CH_2$ (II), при облучении, и получают 5-метил-5-трифторметил-2-пиразолин (III), т. кип. 140—141°, $n^{20}D$ 1,3876, из которого получают вышеуказанным способом 1-метил-1-трифторметилциклопропан (IIIa), т. кип. 38—39°, $n^{20}D$ 1,3228. Аналогично $(CF_3CH{=})_2$ дает 4,5-*бис*-трифторметил-2-пиразолин, т. кип. 125—131°, $n^{20}D$ 1,3601, и затем 1,2-*бис*-трифторметилциклопропан, т. кип. 37—38°. 30 *г* II и 22 *г* $N_2CHCOOC_2H_5$ нагревают в автоклаве 3 часа при 120—140°, с образованием 2-карбэтоксипроизводного IIIa, т. кип. 58°/5 *мм*. 62 *г* $CF_3CH(OH)CH_2COOC_2H_5$ и 90 *г* $PBr_3$ нагревают 2 часа до 120—130°, смесь выливают в 200 *мл* ледяной воды, водн. слой экстрагируют 50 *мл* $CCl_4$. Получают 40 *г* $CF_3CHBrCH_2COOC_2H_5$ (IV), т. кип., 66°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,3947. 70 *г* IV по каплям прибавляют к 5,8 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* безводн. эфира при 0°, смесь гидролизуют 6 н. $H_2SO_4$ и эфирный р-р перегоняют в вакууме. Получают 6 *г* $CF_3(CH_2)_2CH_2OH$, т. кип. 57—58°/33 *мм*, $n^{20}D$ 1,3516, и 25 *г* $CF_3CHBrCH_2CH_2OH$ (V), т. кип. 80—81°/33 *мм*, $n^{20}D$ 1,4040. 60 *г* V и 80 *г* $PBr_3$ нагревают 1 час до 50°, смесь выливают в 300 *мл* ледяной воды, водн. слой извлекают $CCl_4$. Перегонкой в вакууме получают 20 *г* $CF_3CHBrCH_2CH_2Br$ (VI), т. кип. 55—56°/27 *мм*, $n^{20}D$ 1,4349. 20 *г* VI по каплям прибавляют к 10 *г* Zn-пыли, 8 *г* $Na_2CO_3$, 4 *г* KJ и 40 *г* $CH_3CONH_2$ при 140—145°, в течение 1 часа, и получают Ia.

Б. Дяткин

**33445 П. Получение циклогексилгидроксиламина. Шукман** (Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylhydroxylamin durch katalytische Hydrierung von Nitrocyclohexan. Schuckmann Gustav von) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 960199, 21.03.57

Циклогексилгидроксиламин (I) получают каталитич. гидрированием нитроциклогексана (II) в присутствии р-рителя и Ag-катализатора (K), содержащего окислы Cr, Zn, Al и Mg, которые перед применением суспендируют в эфире, бензине, $C_6H_6$ или циклогексане и активируют нагреванием при 100—170° (120—140°) под давлением $H_2$ 50—300 *ати* (150—200 *ати*). II вводят в находящуюся под давлением $H_2$ суспензию K в р-ритель, к которой предварительно добавляют небольшое кол-во гидроокиси щел. металла. Состав K (в %) Ag 12—18 (14—15), Cr 10—30 (18—22), Al 1—5 (2—3), Zn 28—38 (30—36), Mg 0,3—1. В случае применения других р-рителей, вместо $C_2H_5OC_2H_5$ K перед повторным использованием промывают $CH_3OH$ с добавкой ~1% $CH_3COOH$. В автоклав из нержавеющей стали емк. 2 *л* помещают 400 *г* сухого эфира, 1 *г* NaOH и 20 *г* K, содержащего 14,5% Ag, 36,3% Zn, 20,5% Cr, 1,6% Al и 0,5% Mg в форме их окислов и под давлением $H_2$ 200 *ати* нагревают при перемешивании до 125°. Затем в течение 20 мин. нагнетают 400 *г* II. Из р-ра, отфильтрованного от K, выкристаллизовывается 249 *г* I, дальнейшей переработкой выделяют еще 14 *г* I, 19,5 *г* циклогексаноноксима, 18 *г* циклогексиламина, содержащего немного дициклогексиламина, и 20 *г* II (с примесью циклогексанона). Конверсия II 95% из них 77,6% превращается в I. При проведении р-ции в $C_6H_6$ конверсия II 80%.

Б. Фабричный

**33446 П. Способ сушки оксимов. Мейер, Штриглер** (Verfahren zum Trocknen von Oximen. Meier

**Gerhard, Striegler Arndt**). Пат. ГДР 13174, 2.05.57

Через расплавленный оксим пропускают $N_2$ или воздух при повышенной т-ре. Для конденсации удаляющихся паров воды и улавливания оксима и кетона применяют р-р $NH_2OH$-сульфата. В трубу, обогреваемую через рубашку до 100°, сверху подают 1000 ч. в час расплавленного циклогексаноноксима (I), содержащего 5,3% воды и 0,7% циклогексанона (II). I выходит из аппарата снизу, через переливную трубу. Через I продувают подогретый до 110—120° воздух в кол-ве 100 объемн. ч. на 1 объемн. ч. I в 1 час. Выходящий воздух, содержащий воду, II и I, пропускают через скруббер, орошаемый р-ром $NH_2OH$-сульфата. Высушенный I свободен от II и содержит лишь 0,1—0,3% воды. При перегруппировке высушенного этим способом I требуется на 10% меньше олеума; высококачеств. капролактам получают с выходом 95—96%. Приведены примеры высушивания *о*-метилциклогексанон- и пинаколиноксима. Б. Фабричный

**33447 П. Получение циклооктаноноксима. Мюллер, Фрис, Мецгер** (Verfahren zur Herstellung von Cyclooktanonoxim. **Müller Eugen, Fries Dorla, Metzger Horst**). Пат. ФРГ 1001982, 11.07.57

Циклооктан (I) обрабатывают при облучении актиничным светом смесью NO с $Cl_2$, взятых в мол. отношении 1 : 1 — 1 : 4; выделившийся хлоргидрат II (II — циклооктаноноксим) гидролизуют щелочью. В 250 *г* I при 15—17° и облучении погруженной в I, Hg-лампой, в течение 2,5 час. барботируют смесь 750 *мл/час* $Cl_2$ и 2250 *мл/час* NO (объемы указаны при нормальных условиях. Затем избыток $Cl_2$, NO и HCl отдувают $N_2$ и отсасывают хлоргидрат II. Фильтрат используют повторно. Хлоргидрат II растворяют в воде, р-р нейтрализуют NaOH. Маслообразный II вскоре кристаллизуется; т. пл. 41—42°, выход 18—19 *г*. Если пропускают 2300 *мл/час* NO и 570 *мл/час* $Cl_2$, то в тех же условиях получают 15—16 *г* II, обратный I содержит немного *бис*-(нитрозоциклооктана) и 1-хлор-1-нитрозоциклооктана. В 250 *г* 1 в течение 2,5 час. при 16° и облучении пропускают 750 *мл/час* $Cl_2$ и различные кол-ва NO; получают следующие результаты (указаны мол. отношения $Cl_2$ : NO и выход II в *г*, считая на взятое кол-во $Cl_2$) 1 : 1, 5,2; 1 : 2, 11,2; 1 : 3, 18,5; 1 : 4, 15,6. Б. Фабричный

**33448 П. Введение циклоалкильных заместителей в ароматические соединения. Шмерлинг** (Isomeric cycloalkylation of aromatic compounds. **Schmerling Louis**) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2727931, 20.12.55

Реакцией бензола с циклоалкилалкил- и *трет*-алкилциклоалкилгалогенидами в присутствии катализаторов типа $AlCl_3$, $AlBr_3$, $ZrCl_4$ при т-ре от —10° до 100° получают в результате изомеризации вторичные алкилциклоалкил ароматич. углеводороды. В. Шведов

**33449 П. Способ получения дифенилметанов. Фарнем, Клосек** (Procédé de préparation de diphénylméthanes. **Farnham Alford Gailey, Klosek Felix Peter**) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Франц. пат. 1111253, 24.02.56

Смесь 2,2′-, 2,4′- и 4,4′-диоксидифенилметанов получают нагреванием в водн. среде при 25—110° (лучше 55—75°) 1 моля $CH_2O$ (I) (в виде формалина) с ⩾ 2 молями (4—5 молей) $C_6H_5OH$ (II) и 0,1—6 молей HCl (III) или $H_2SO_4$ (IV) на 1 моль II. Воду берут в кол-ве ⩾ 4 молей на 1 моль к-ты; в частности, применяют 12%-ный р-р III или 45—55%-ный р-р IV. Р-ция завершается за 10—15 мин. при 25—30° и за 5—15 сек. при 65—75°. Водн. слой, содержащий минер. к-ту и от 1 до 5% II, отделяют и нижний органический, содержащий непрореагировавший II, следы к-ты и продукт р-ции, представляющий смесь 2,2′-, 2,4′- и 44′-диоксидифенилметанов, нейтрализуют, отфильтровывают продукт р-ции и из фильтрата отгоняют непрореагировавший II, который возвращают в процесс. Водн. слой упаривают для повышения конц-ии к-ты и также используют повторно. Продукт р-ции содержит 50—65 вес.% 4,4′-изомера (V) и может быть без дальнейшей очистки использован для получения эпоксипроизводных действием эпихлоргидрина. Чистый V может быть выделен кристаллизацией из 40%-ной $CH_3COOH$ (200 *г* продукта в 150 *мл* к-ты); т. пл. 156—158°. Процесс может быть периодическим или непрерывным. 39 *кг/час* реакционной смеси, состоящей из 100 вес. ч. II и 16 вес. ч. формалина (37%-ный I), обрабатывают при 20—30° 70 *кг/час* рециркулированной 50%-ной IV и 0,27 *кг/час* свежей 75%-ной IV. Смесь пропускают через реактор (55—65°, 30 сек.) и направляют в отстойник. Органич. слой (32,6 *кг/час*) обрабатывают 50%-ным водн. NaOH до pH 4—6 (0,5 *кг/час* водн. NaOH), отфильтровывают нерастворимые соли и фильтрат пропускают последовательно со скоростью 30 *кг/час* через теплообменник и отгоняют II (20 *кг/час*). Водн. слой, представляющий 47%-ную IV, упаривают до конц-ии 50%. Выход продукта р-ции 10 *кг/час*. Продукт содержит 68 вес.% диоксидифенилметанов (из них 50% V) с примесью 0,9% II от веса продукта р-ции. Приведена технологич. схема непрерывного процесса. Я. Кантор

**33450 П. Способ галоидирования боковой алкильной цепи ароматических соединений. Эндо, Миякава** [Ходогая кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5969, 26.08.55

Для ускорения р-ции и увеличения выходов галоидирование ароматич. в-в в боковую цепь проводят в присутствии соединений общей ф-лы $C_6H_5(R)$-CSC(NH)NHC(NH)S (I) в качестве катализаторов. В частности применяют следующие катализаторы: I (R = H) (II), I (R-тиуронийхлорид) (III). $C_6H_5CCl_3$ (IV) получают введением $Cl_2$ со скоростью 35 *г/час* в 92 *г* кипящего толуола в присутствии I, в течение 1 часа т-ру поднимают до 130° и еще через 2 часа до 150°. В зависимости от примененного I получены следующие выходы (указаны катализатор и общая длительность хлорирования): без катализатора, 22,5 часа, 0,06 моля $C_6H_5CHCl_2$ (V), 0,80 моля IV и 20,0 *г* высококипящих в-в (ВВ); $PCl_3$, 18 час., 0,05 моля V, 0,86 моля IV и 17,0 *г* ВВ; $(C_6H_5CO)_2O_2$, 21 час, 0,06 моля V, 0,81 моля IV и 21,5 *г* ВВ; III, 14,5 час, 0,03 моля V, 0,94 моля IV и 4,0 *г* ВВ. В 265 *г* этилбензола при облучении Hg-лампой, находящейся на расстоянии 5 *см*, и в присутствии катализатора при 20° в течение 40 мин. вводят 50 *г* $Cl_2$. В зависимости от примененного катализатора получают следующие выходы *α*-хлорэтилбензола в мол.%: без катализатора, 35,5; 3,0 *г* $PCl_3$, 63,8; 0,3 *г* II, 71,5. С. Петрова

**33451 П. Способ каталитического отщепления HCl от гексахлорциклогексана. Хамфрис** (Verfahren zur katalytischen Chlorwasserstoffabspaltung aus Hexachlorcyclohexan. **Humphreys David Druen**) [Ethyl Corp.]. Пат. ФРГ 949655, 27.09.56

Гексахлорциклогексан (I) нагревают при 180—350° (лучше 220—350°), в присутствии 0,01—10% (лучше ⩽ 2%) от веса I *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в качестве катализатора. Реакционная смесь содержит повышенное кол-во 1,2,4-$C_6H_3Cl_3$ (II) и 2,3,4,5,6-пентахлорциклогексена-1 (III). Процесс может быть периодич. или непрерывным. В реактор, снабженный механич. мешалкой, термометром и перегонной колонной с последовательно включенным сосудом с водн. NaOH для поглощения HCl, загружают 100 вес. ч. сырого I и 1 вес. ч. *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, нагревают и, по расплавлении смеси, включали мешалку. После начала выделения HCl и

образования заметного кол-ва флегмы в колонне, перегонку ведут с такой скоростью, чтобы т-ра в реакторе не превышала 300—350°. Кол-во отщепленного HCl определяют путем периодич. взвешивания р-ра NaOH. Полупериод отщепления (ПП) 45 мин. Т-ра паров в дефлегматоре постепенно повышается с ~182 до ~220°. ИК-анализом установлено, что дистиллат состоит из 27 вес. ч. **II**, 5 вес. ч. 1,2,3-$C_6H_3Cl_3$ (**IV**) и 13 вес. ч. **III**, т. е. отношение **IV** было выше 5 : 1. Аналогичные результаты получены с α- или γ-изомерами **I**, а также с сырой смесью изомеров, из которой был предварительно выделен γ-изомер. При нагревании 100 вес. ч. **I** с 3 вес. ч. Fe-порошка до 285—300° отношение **II** : **IV** составляло лишь 2,9 : 1 при том же ПП. При дегидрохлорировании **I** в отсутствие катализатора ПП составляет 63 мин. Я. Кантор

**33452 П. Получение ароматических монооксисоединений из ароматических карбоновых кислот.** Т о л е н д (Process for preparing monohydroxy aromatic compounds from aromatic carboxylic acids. T o l a n d W i l l i a m G., J r), [California Research Corp.]. Пат. США 2766294, 9.10.56

Метод заключается в окислении незамещ. или *м*-, *о*- или *п*-моноалкилзамещ. ароматич. к-т, содержащих в ядрах < 13 атомов С и имеющих один незамещ. атом С в орто-положении к карбоксилу, при 205—380° в присутствии 5—50 мол.% медного катализатора и гидролизе образовавшегося эфира фенола. В качестве исходных в-в применяют $C_6H_5COOH$, *трет*-бутилбензойные к-ты, толуиловые к-ты, нафтойные к-ты и др. При окислении в отсутствие свободного $O_2$ необходимо использовать стехиометрич. кол-ва $Cu_2O$ или лучше CuO, а также солей меди, которые в условиях р-ции способны разлагаться с образованием Cu (ацетат, бензоат, карбонат Cu и др.). При окислении свободным $O_2$ или газами, содержащими $O_2$, применяют 0,1—10% CuO, $Cu_2O$ или солей меди. Р-цию проводят в расплаве или в р-ре (р-рители: фениловый эфир, который образуется в р-ции; соединения, устойчивые к окислению, напр. бифенил; пергалоидсоединения, напр. гексахлорбутадиен, вода). При употреблении р-рителей медную соль берут в молярном отношении к карбоновой к-те 1 : 1. Окислением в водн. р-ре сразу получают фенол, причем отпадает необходимость в гидролизе. При окислении замещ. ароматич. к-т происходит перегруппировка из *о*- или *п*-замещ. к-т образуются *м*-замещ. фенолы, из *м*-замещ. к-т образуется смесь *о*- и *п*-замещ. фенолов. Скорость окисления увеличивается при проведении процесса под давлением. Смесь 61 *г* $C_6H_5COOH$, 20 *г* CuO и 15 *мл* ксилола (**I**) нагревают 5,5 час. при 260—296° с азеотропной отгонкой воды, охлаждают, разбавляют **I**, отделяют Cu (16,1 *г*), отгоняют **I** сначала при давл. 760, а под конец при 20 *мм* рт. ст., получают 31 *г* $C_6H_5COOC_6H_5$. Смесь 10 *г* $C_6H_5COOC_6H_5$, 8 *г* NaOH, 72 *мл* воды и 25 *мл* спирта кипятят 2 часа, отгоняют спирт, охлажд. остаток насыщают $CO_2$, перегоняют с паром, получают 3,8 *г* $C_6H_5OH$. 82 *г* *п*-*трет*-$C_4H_9C_6H_4COOH$ окисляют 20 *г* CuO 8 час. при 288°, полученный эфир омыляют, получают *м*-*трет*-$C_4H_9C_6H_4OH$, выход 50,5%. Аналогично получают (перечислены: исходная к-та, ее кол-во в *г*, окислитель, его кол-во в *г*, т-ра окисления в °С, время окисления в часах, выход эфира в %): *м*-$CH_3C_6H_4COOH$, 68, CuO, 20, 260—288,9, 69, смесь (1 : 1)-*о*-$CH_3C_6H_4OH$ и *п*-$CH_3C_6H_4OH$; *п*-$CH_3C_6H_4COOH$, 68, CuO, 20, 249—293, 16, 5, 21, 1, *м*-$CH_3C_6H_4OH$; $C_6H_5COOH$, 61, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, 28, 255, 18, 5; $C_6H_5COOH$, 61, основной карбонат меди, 27, 6, 255, 6, 15 *г*. 86 *г* α-нафтойной к-ты окисляют 20 *г* CuO 6 час. при 305°, продукт экстрагируют эфиром, промывают водн. р-ром $NaHCO_3$, отгоняют эфир, остаток гидролизуют 2 часа в запаянной ампуле 10%-ной $H_2SO_4$ при 260°, смесь нейтрализуют р-ром $NaHCO_3$, перегоняют с паром, получают β-нафтол, выход 27 мол.%, считая на α-нафтойную к-ту. Этим способом также можно окислять различные ароматич. соединения. Так из полуэфира изофталевой к-ты образуется салициловая к-та, из цианбензойной к-ты — цианфенол, из ацилбензойных к-т — ацилфенолы, из галоид- и нитробензойных к-т — соответствующие фенолы. Окислением никотиновой к-ты получается β-пиридон. Г Швейхгеймер

**33453 П. Способ получения многоатомных фенолов.** **З е й д е л ь, Ш у л ь ц е, Б а л ь ц** (Verfahren zur Herstellung von Phenolen. S e i d e l F e l i x, S c h u l z e M a x, B a l t z H a n s) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 12239, 16.10.56

Многоатомные фенолы получают окислением 1,3,5-триизопропилбензола (**I**) $O_2$ при 60—90° в виде эмульсии в слабощел. среде с последующим разложением смеси моно-, ди- и тригидроперекисей минер. к-той в среде органич. р-рителей на ацетон и соответствующие фенолы (флороглюцин, 5-изопропилрезорцин и 3,5-диизопропилфенол). В смесь 500 *мл* разб. р-ра $Na_2CO_3$ (pH 8—10), 300 *мл* **I**, 1 *г* тригидроперекиси 1,3,5-триизопропилбензола (**II**) и 0,5 *г* эмульгатора (стеарат Na) пропускают при 85° воздух или $O_2$, поддерживая pH добавками конц. р-ра $Na_2CO_3$. Через 72 часа содержание активного О достигает 9,45%. После выдержки 24 часа в темноте с осадка сливают р-р соды и растворяют его в 600 *мл* кипящего $C_6H_6$, отслоившуюся воду отделяют от горячего бензольного р-ра. После охлаждения получают 113 *г* **II** с т. пл. 132°. Добавкой к фильтрату 750 *мл* легкого бензина получают еще 34 *г* смеси три- и дигидроперекиси. Чистая **II** имеет т. пл. 139—140° (из бзл.). 50 *мл* конц. HCl прибавляют по каплям к р-ру 18 *г* **II** в 30 *мл* ацетона при т-ре ⩽ 20°. После удаления в вакууме ацетона и HCl получают 7,1 *г* твердого остатка, который после перекристаллизации из воды дает 3,4 *г* флороглюцина (выход 45%) с т. пл. 200°. Аналогично, но без применения эмульгатора получают дигидроперекись **I** с т. пл. 97—98° (из смеси бензол-бензин, 1 : 3), разложением которой хлорной к-той при < 20° в $CH_3OH$ получают сырой 5-изопропилрезорцин с выходом 64,7%, т. кип. 115°/0,02 *мм*. Двухкратным переосаждением из бензола петр. эфиром получают чистый продукт с т. пл. 112—113°. Моногидроперекись **I** получают так же, но окисление ведут до содержания активного О 4,2%. Продукт р-ции перегоняют в глубоком вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 95°/0,005 *мм*, $n^{20}D$ 1,5055. Разлагая этот продукт хлорной к-той в $CH_3COOH$, получают с выходом 81,7% 3,5-диизопропилфенол. т. кип. 139—140°/13 *мм*. Н. Дабагов

**33454 П. Выделение фенолов.** **Д ж е й к о б с** (Recovery of phenols. J a c o b s D a v i d I a n H u t c h i n s o n) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2736753, 28.02.56

Дополнительное кол-во резорцина (**I**) и *м*-изопропенилфенола (**II**), получают термич. расщеплением при 200—400°, в частности в присутствии инертного органич. р-рителя с т. кип. > 200°/760 *мм* (газойля с т. кип. 100—200°/12 *мм*, триизопропилбензола, 1,2,4-$C_6H_3Cl_3$, метил-, изопропил-, хлор- или бромнафталина или их смесей), кубового остатка от отгонки основного колич. **I** из продукта кислотного расщепления дигидроперекиси *м*-диизопропилбензола (**III**). Фракцию **I** + **II** отгоняют и выделяют **I** кристаллизацией, маточный р-р экстрагируют водой для извлечения остаточного **I**, а затем разб. водн. щелочью для извлечения **II**, экстракт подкисляют и выделившееся масло фракционируют. Фракцию **I** + **II** можно обрабатывать водой и водонерастворимым летучим органич. р-рителем; водн. фаза содержит **I**, а неводн. **II**. Можно также экстрагировать **II** из полученной фракции с помощью $CHCl_3$, $CCl_4$, $C_6H_6$, $C_6H_5CH_3$ или $C_{10}H_7CH_3$. Р-р **II**

(94,2%-ной чистоты), содержащий 200 вес. ч. чистой **III**, подвергали кислотному расщеплению при т-ре кипения р-рителя (смесь ацетона и $C_6H_6$), в присутствии 20 вес. ч. обработанной к-той фуллеровой земли в качестве катализатора. После удаления катализатора и р-рителя смесь фракционировали при давл. 10 *мм* и получили в виде главной фракции 56,2 вес. ч. **I**, после чего т-ру в кубе поднимали до ~200° и получали фракцию, состоявшую из **I** + **II**. Экстракцией ее $C_6H_6$ получено 9,5 вес. ч. **II** и 24,9 вес. ч. **I**. Приведен ряд других примеров выделения **I** из высококипящего остатка после расщепления **III**. Я. Кантор

**33455 П. Способ выделения 2,4,5-трихлорфенола. Николайсен** (Process for the recovery of 2,4,5-trichlorophenol. Nicolaisen Bernard H.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2755307, 17.07.56

Сырой 2,4,5-трихлорфенол (**I**), полученный гидролизом 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**II**) метанольной щелочью и содержащий примесь 2,4,6-трихлорфенола (**III**) (за счет содержания 1,2,3,4-тетрахлорбензола в исходном **II**), и другие загрязнения (напр., метоксихлорбензолы) экстрагируют разб. щелочью, взятой в кол-ве, необходимом для растворения всего **III** и небольшой части **I**, остаток повторно извлекают таким кол-вом разб. щелочи, которое достаточно для перевода в фенолят почти всего **I**, от экстракта отгоняют примеси, летучие с паром, затем подкисляют и выделившийся **I** перегоняют с паром. Конц-ия р-ра фенолята, полученного в результате второй экстракции, не должна превышать 15%. Все операции проводятся при т-ре выше т-ры плавления сырой смеси фенолов. 97%-ный **I** (т. пл. 60—62°), содержащий 1% **III** и ~2% трихлоранизола и других примесей, экстрагируют при ≥ 70° 5%-ной NaOH в кол-ве, требующемся для растворения 5% всех имеющихся фенолов. Экстракт подкисляют и получают продукт, состоящий в основном из **III** и примеси **I**. Остаток от первой экстракции обрабатывают при ≥70° 5%-ной NaOH в кол-ве, достаточном для растворения 90% первоначальной загрузки (считая на **I**). Нерастворимый остаток отделяют, р-р очищают перегонкой с паром для улучшения цвета конечного продукта (эту операцию можно опустить), подкисляют $H_2SO_4$ или HCl-к-той при 60°. **I** отделяется в виде жидкости, которую перегоняют с паром и охлаждают. Получают кристаллич. продукт, т. пл. 65°, бесцветный в расплаве, > 99%-ной чистоты. Фенолы, получаемые при подкислении 1-го экстракта, объединяют с остатком от 2-й экстракции. Эта смесь может быть использована как сырой трихлорфенол в случаях, не требующих применения чистого изомера. Приведена схема процесса. Б. Дяткин

**33456 П. Получение *м*-крезола или продуктов, сильно обогащенных *м*-крезолом. Вальтер** (Verfahren zur Herstellung von *m*-Kresol oder an *m*-Kresol stark angereicherten Produkten durch Zerlegung von *m*-Kresol-Natriumacetat-Addukten. Walther Horst). Пат. ГДР 12822, 30.03.57

Аддукт ф-лы $2CH_3C_6H_4OH \cdot 5CH_3COONa$, осажденный из крезольной фракции, обрабатывают кислородсодержащим р-рителем с т. кип. ≤ 150° [кетоны, эфиры карбоновых к-т, спирты или простые эфиры, напр. $(н\text{-}C_3H_7)_2O$ (**I**)], образовавшийся безводн. $CH_3COONa$ отделяют и используют повторно для получения аддукта; из р-ра выделяют *м*-крезол (**II**) испарением р-рителя. 5,15 *кг* аддукта $CH_3COONa$-**II** перемешивают без нагревания с 6,7 *кг* **I**, через 45 мин. смесь центрифугируют. Отгонкой **I** получают 1,48 *кг* смеси, содержащей 65% **II** и 3,67 *кг* $CH_3COONa$. В. Красева

**33457 П. Выделение продуктов, обогащенных *м*-крезолом, или чистого *м*-крезола из технической смеси фенолов. Принц, Буш** (Verfahren zur Gewinnung von m-kresolreichen Produkten oder reinem m-Kresol aus technischen Phenolgemischen, die einen geringeren Gehalt als 60% an m-Kresol besitzen. Prinz Helmut, Busch Heinz). Пат. ГДР 13051, 23.04.57

Продукты, обогащенные *м*-крезолом (**I**), или чистый **I**, выделяют из технич. смесей фенолов, содержащих ≤ 60% **I**, р-ией с безводн. $CH_3COONa$ (**II**). К реакционной смеси после начала образования аддукта добавляют при 10—100° разбавитель (углеводороды с 5—10 атомами С, хлорированные углеводороды, напр. $CCl_4$), в таком кол-ве, чтобы снизить скорость р-ции и поддерживать реакционную массу в состоянии, допускающем перекачивание и центрифугирование. 5 *кг* технич. смеси крезолов, содержащей 37% **I**, 4,5 *кг* безводн. **II** и 50 *г* аддукта **II** с **I** (инициатор) перемешивают при 25°, пока масса не начнет застывать (повышение т-ры). К смеси быстро прибавляют 3,7 *кг* $CCl_4$. Через 15 час. массу центрифугируют. Из 6,6 *кг* аддукта разложением 10 *л* воды получают ~1,7 *кг* 70%-ного **I**, упариванием водн. р-ра и высушиванием остатка при 110° получают безводн. **II** (97% от взятого). Аналогично из 5 *кг* смеси крезолов (37% **I**) с применением 1,99 *кг* бензина (т. кип. 90—140°) получают 1,02 *кг* 99%-ного **I**. Продукты, обогащенные **I**, применяют для получения пластич. масс, оставшуюся смесь крезолов, обогащенную *п*-изомером, применяют для выделения *п*-крезола или для получения дезинфицирующих средств, пластич. масс и пластификаторов. В. Красева

**33458 П. Способ очистки фенолов. Шёфер** (Verfahren zur Reinigung von Phenolen. Schäfer Georg) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 959826, 14.03.57

Очищенные и светоустойчивые фенолы (**I**) получают обработкой **I**, выделенных известными способами, или фенольных фракций кислыми конденсирующими агентами в присутствии ароматич. углеводородов, [бзл. (**II**), толуол (**III**) или ксилол], кол-во которых определяют опытным путем; после удаления или нейтр-ции кислых агентов продукт р-ции перегоняют причем до, во время или после перегонки продукт обрабатывают активными глинами. Для непрерывных процессов агент наносят на пористый носитель. Т-ра и время обработки **I** зависит от выбора агента, сорта и чистоты материалов, при употреблении, напр. $AlCl_3$ (**IV**), применяют т-ру 50—150° в то время как с активными глинами иногда необходимы т-ры до 250°. 100 *г* выделенной при полукоксовании битуминозных углей крезольной фракции (т. кип. 197—210°, $d_{20}$ 1,0180) смешивают с 200 ч. **III** и 1 ч. безводн. **IV** кипятят 3 часа с обратным холодильником, добавляют 1 ч. безводн. $Na_2CO_3$ и 2 ч. фуллеровой земли, размешивают, фильтруют и перегоняют; продукт (т. кип. 101—105°/15 *мм*, $d_{20}$ 1,0218) остается бесцветным в течение 5 месяцев. Аналогично из смеси дибензилкрезолов (т. кип. 230—240°/2 *мм*) получают устойчивый к свету и воздуху продукт. 50 ч. крезольной фракции, 30 ч. **II** и 2 ч. 15%-ного р-ра $BF_3$ в эфире нагревают 2 часа с обратным холодильником и перегоняют. Также эффективна очистка 65%-ной $H_2SO_4$ с добавлением 20 об.% **III** при 100° в течение 2 час. 1 объемн. ч. ксиленольной фракции (т. кип. 222—236°, $d_{20}$ 1,00) 0,5 объемн. ч. **II**, 2 вес.% **IV** кипятят 2 часа, продукт промывают водой, отгоняют **II**, получают дистиллат, т. кип. 112—117° /18 *мм*, не изменяющий цвета при хранении. Р-р 100 ч. фенольной фракции в 50 ч. **III** нагревают с 5 ч. Tonsil до 195° 3 часа, продукт при хранении не изменяет цвета. Г. Попл

**33459 П. Удаление окрашенных примесей из органических соединений. Эрбан** (Removal of color impurities from organic compounds. Urban Peter, Jr) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2744938, 08.05.56

Алкил- и алкилалкоксифенолы освобождают от окрашенных загрязнений обработкой р-ра (лучше 0,1—2 *M*) в-ва в подходящем р-рителе активированным адсорбентом при 40—150° в присутствии $H_2$ под давл. 0,35—21 *ати*. В качестве р-рителя используют алифатич. или ароматич. углеводороды (напр. *н*-пентан, *н*-гексан, циклогексан, изопентан, 2,3-диметилбутан, $C_6H_6$, $C_6H_5CH_3$, ксилол и др.), спирты (напр., $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, *н*-$C_3H_7OH$, *изо*-$C_3H_7OH$, *н*-$C_4H_9OH$, *изо*-$C_4H_9OH$, *трет*-$C_4H_9OH$), простые эфиры [напр., $CH_3OC_2H_5$, $(C_2H_5)_2O$, (*изо*-$C_3H_7)_2O$, $C_2H_5OC_3H_7$], сложные эфиры (напр., $CH_3COOCH_3$, $CH_3COOC_2H_5$, $HCOOC_2H_5$), гликоли (напр., $HOCH_2CH_2OH$, $HOCH_2CH_2CH_2OH$) и другие классы соединений. Адсорбентами могут служить: силикагель (нагретый 0,5—6 час. при 150—350°), $Al_2O_3$ (нагретая при 200—500°), активированный уголь или другие формы C, активированные нагреванием $> 150°$, спец. сорта угля, некоторые глины, активированные обработкой к-тами и нагреванием до 150—500° (напр., сукновальная глина, кизельгур, флоридин, монтмориллонит и другие соединения, содержащие Si и Al); кол-во адсорбента зависит от кол-в примесей, конц-ии обесцвечиваемого р-ра, т-ры, типа примесей, а также от типа адсорбента; вообще берут 0,001—2 вес. ч. адсорбента на 1 вес. ч. в-ва, подлежащего очистке. Более легко удаляются примеси, окрашенные в желтый или коричневый цвет, и труднее — в красный или голубой цвет. Процесс можно проводить периодически или непрерывно. Адсорбент суспендируют в р-ре механич. перемешиванием или барботажем $H_2$. 12%-ный (по весу) р-р 2-*трет*-$C_4H_9$-4-$CH_3OC_6H_3OH$, полученного из *трет*-$C_4H_9OH$ и 4-$CH_3OC_6H_4OH$ в присутствии 85%-ной $H_3PO_4$, в спирте кипятят и перемешивают 30 мин. в присутствии активированного C (10 *г* на 100 *г* фенола), полученного обугливанием березы, под давлением $H_2$ 2,8 *ати*, фильтруют, фильтрат упаривают досуха, получают бесцветный 2-*трет*-$C_4H_9$-4$CH_3$-$OC_6H_3OH$. Р-р 18 вес. ч. 4-OH-3-$CH_3OC_6H_3COOH$, полученный окислением ванилина $KMnO_4$ в воде, в 82 вес. ч. воды кипятят в присутствии 5 объемн. ч. активированного C под давлением $H_2$ 0,7 *ати*, получают бесцветный продукт.

Р. Швехгеймер

**33460 П. Нордигидрогваяковая смоляная кислота.** Сугимото, Окумура [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4626, 26.07.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 6, 4225 с. (англ.)]

4 *г* $[RCH_2CH(CH_3)]_2$ (R — 3,4-метилендиоксифенил) в 10 *мл* эфира добавляют к $CH_3MgJ$ (из 2 *г* Mg, 10 *г* $CH_3J$ и 20 *мл* эфира), нагревают, отгоняют эфир, остаток нагревают 3 часа в 50 *мл* толуола при 110°, продукт разлагают при 0° 50 *мл* 10%-ной HCl, толуольный слой экстрагируют эфиром и обрабатывают 30 *мл* 5%-ного NaOH, щел. р-р нейтрализуют HCl при 0°, выделившееся масло нагревают 1 час при 205—210° с 10,5 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$. Продукт выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром, промывают экстракт 20 *мл* 2%-ного р-ра $Na_2CO_3$ и обрабатывают 30 *мл* 5%-ного NaOH, щел. р-р подкисляют HCl и экстрагируют эфиром. После удаления эфира остается 2,5 *г* масла, из которого перекристаллизацией из смеси этилацетат-петр. эфир получают 1,3 *г* $[RCH_2$-$CH(CH_3)]_2$ (R — 3,4-диоксифенил), т. пл. 184—185°.

М. Кирмалова

**33461 П. Способ получения ароматических карбоновых кислот.** Мюллер, Мейер (Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren. Müller Wilhelm, Meyer Georg) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 960275, 21.03.57

Ароматические карбоновые к-ты получаются окислением алкилсодержащих ароматич. соединений р-ром гипохлорита в присутствии пиролюзита (I) при повышенной т-ре. После окончания окисления I отфильтровывают и выделяют карбоновую к-ту подкислением. Указанный способ позволяет использовать I многократно. К р-ру 500 *г* 3[1]-хлор-4[1]-метилбензофенонкарбоновой-2 к-ты в 1400 *мл* $H_2O$ и 700 *мл* 50%-ного NaOH добавляют 25 *г* I, нагревают до 70—80° и в течение 6—7 час. прибавляют столько р-ра NaOCl (12% акт. Cl), пока продукт, выделенный после фильтрования и подкисления отобранной пробы, не покажет т-ры плавления чистой 3-хлорбензофенондикарбоновой-2,4[1] к-ты. Расход р-ра NaOCl ~4 *л*. В сосуде с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой нагревают до 95—100° смесь 68,5 *г* *о*-нитротолуола (II), 1000 *мл* воды, 4 *г* I, 10 *г* эмульгатора (мерзолят) и приливают в течение 20 час. смесь 1500 *мл* р-ра NaOCl (14% акт. Cl) и 150 *мл* р-ра NaOH (47° Bé). Окончив приливание, перемешивают несколько часов при нагревании, пока в пробе не перестанет обнаруживаться активный Cl. Отгоняют с паром небольшие кол-ва непрореагировавшего **II**, обесцвечивают р-р активированным углем и, после фильтрования, выделяют *о*-нитробензойную к-ту (**III**) подкислением минер. к-той. Выход 75—80%, считая на **II**, вступивший в р-цию. Упариванием фильтрата, из него выделяют еще 5—10 *г* **III** к-ты. **III** также может быть получена при пропускании $Cl_2$ в щел. р-р при аналогичных условиях. Подобным способом могут быть получены бензофенондикарбоновая-2,4[1] к-та из 4[1]-метилбензофенона и *п*-нитробензойная к-та из *п*-нитротолуола.

Н. Дагабов

**33462 П. Получение терефталевой кислоты из бензойнокислого калия.** Рекке (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure bzw. deren Salzen bzw. deren Derivaten aus Kaliumbenzoat. Raecke Bernhard) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 958920, 28.02.57

Сухой $C_6H_5COOK$ нагревают в автоклаве под давлением $CO_2$ до т-ры $> 340°$, в присутствии инертных в-в (песок, металлич. опилки или стружки, $K_2CO_3$, $K_2SO_4$, KCl) полученную соль I (I — терефталевая к-та) в случае надобности превращают в к-ту или ее производные. 145 *г* $C_6H_5COOK$ нагревают во вращающемся автоклаве 6 час. при 400—403° (начальное давление $CO_2$ 40 *ат*, максим. давл. 102 *ат*, время предварительного подогрева 3 часа). Полученный продукт, пахнущий бензолом, растворяют в 550 *мл* горячей воды, р-р фильтруют и подкисляют разб. HCl, отсасывают к-ты и промывают их холодной водой. Осадок кипятят с 550 *мл* воды, отделяют, промывают кипящей водой и сушат 14 час. при 120°. Получают 28 *г* (18,6%) I; выпадающую при охлаждении водн. экстракта $C_6H_5COOH$ используют повторно. В аналогичных условиях, но с добавкой различных инертных в-в (указано кол-во добавки на 150 *г* $C_6H_5COOH$, т-ра р-ции и выход I в %) получают следующие результаты: 75 *г* $K_2CO_3$, 450—455°, 26,4; 6 *г* $Fe_2O_3$, 400°, 23,2; 10 *г* ZnO, 400°, 12,9; 15 *г* Zn, 400°, 30,9; 15 *г* Pb, 400°, 40; 20 *г* $C_6H_6$, 400°, 18.

Б. Фабричный

**33463 П. Способ получения терефталевой кислоты.** Рекке (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure. Raecke Bernhard) [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 949738, 27.09.56 Доп. к пат. ФРГ 936036 (см. РЖХим, 1957, 69846).

Способ получения терефталевой к-ты (I) или ее производных нагреванием дикалиевой соли фталевой к-ты при т-ре $> 340°$ в присутствии $CO_2$, отличается от способа, описанного в пат. 936036, тем что в качестве исходного в-ва применяют смесь фталевого ангидрида с $K_2CO_3$; смесь может содержать инертные в-ва (песок, металлич. порошок, металлич. стружки, KCl, $K_2SO_4$, $Na_2CO_3$). В автоклав, футерованный

сталью V-4A (емк. 1 *л*) помещают смесь 148 *г* фталевого ангидрида с 140 *г* безводн. $K_2CO_3$, затем нагнетают $CO_2$ до давл. 50 *ат*. Автоклав нагревают 6 час. при 400°, наибольшее давление составляет 195 *ат*. После охлаждения твердый продукт р-ции экстрагируют горячей водой. Фильтраты нагревают до кипения и подкисляют разб. HCl. После охлаждения отсасывают осадок и экстрагируют его кипящей водой (2 раза по 300 *мл*). Остаток сушат 60 час. при 130°. Получают 105 *г* чистой **I**. Из маточных р-ров выделяют еще 3,5 *г* **I**, общий выход 65,4%. Из 5 *г* **I** получают 5,6 *г* диметилового эфира **I**, т. пл. 140—140,5°.
Б. Фабричный

**33464 П. Способ получения сложных эфиров 3,4-диоксифенилалкановых кислот. Сумики, Тамура,** Японск. пат. 9066, 14.12.55

Сложные эфиры 3,4-диоксифенилалкановых к-т общей ф-лы 3,4-$(OH)_2C_6H_5CH_2(CH_2)_n$ COOR (I) (R — алкил с 1—4 атомами C, *n* = 2—8) получают обработкой вератрола (II) полиангидридами или хлорангидридами полуэфиров дикарбоновых к-т, последующим восстановлением карбонильной группы, гидролизом ароматич. метоксильных групп и этерификацией карбоксильной группы. Адипиновую к-ту (III) несколько часов кипятят с избытком $(CH_3CO)_2O$, отгоняют в вакууме $CH_3COOH$ и $(CH_3CO)_2O$ и по охлаждении кристаллизацией остатка из $C_6H_6$ выделяют полиангидрид III, т. пл. 64—69°. В р-р 10 *г* полиангидрида III и 9,3 *г* II в 60 *мл* тетрахлорэтана **(IV)** и 20 *мл* $C_6H_5NO_2$ при т-ре —10° в течение ~**1** часа понемногу прибавляют 21 *г* безводн. $AlCl_3$, перемешивают 3 дня при ⩽5°, разлагают смесью льда и HCl (к-ты) и отгоняют водяным паром, остаток растворяют в 10%-ном р-ре соды и подкислением HCl (к-той) выделяют 3 *г* 3,4-диметоксибензоилвалериановой к-ты (V), иглы, т. пл. 123°. Смесь **7** *г* **V**, 17 *г* амальгамированного Zn, 10 *мл* воды, 25 *мл* конц. HCl и 30 *мл* толуола кипятят 30 час., причем через каждые 5 час. прибавляют 6 *мл* конц. HCl, по охлаждении толуольный слой отделяют, водн. слой извлекают эфиром, смешивают толуольный и эфир. р-ры, промывают водой и отгонкой р-рителя выделяют 4,5 *г* 3,4-диметоксифенилкапроновой к-ты **(VI)**, т. пл. 56—58°. Смесь 2 *г* **VI**, 25 *мл* HJ, уд. в. 1,7, и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин. при 140°, по охлаждении разбавляют водой и извлекают эфиром, эфир. экстракт промывают р-ром $Na_2S_2O_3$ и водой и отгонкой эфира выделяют 1,6 *г* I (R — H, *n* = 5) **(VII)**, т. пл. 106°. Смесь 3 *г* **VII**, 30 *мл* безводн. $CH_3OH$ и 1,5 *мл* конц. $H_2SO_4$ кипятят 1,5 часа, избыток $CH_3OH$ отгоняют в вакууме в токе $CO_2$, остаток растворяют в эфире и эфир. р-р промывают небольшим кол-вом 1%-ного р-ра соды и водой, сушат $Na_2SO_4$, отгоняют эфир и кристаллизацией остатка из смеси эфира с лигроином выделяют 2,7 *г* метилового эфира **VII**, иглы, т. пл. 66—67°. Аналогично получают *н*-пропиловый эфир VII, выход 75%, иглы, т. пл. 45,5—47,5°; изопропиловый эфир VII, выход 70%, т. пл. 30—32°; I (R — $C_2H_5$, *n* = 3), т. пл. 43—45°; I (R — $CH_3$, *n* = 4), т. пл. 38—40°. К р-ру 15 *г* **II** в 50 *мл* **IV** при ⩽ 0° и перемешивании понемногу прибавляют 27 *г* безводн. $AlCl_3$, затем по каплям приливают 19 *г* хлорангидрида моноэтилового эфира III (полученного из моноэтилового эфира III и $SOCl_2$), размешивают 4 часа при 0° и оставляют стоять 16 час. при 20°, разлагают смесью льда и конц. HCl (к-ты), отгоняют IV водяным паром, маслянистый остаток извлекают эфиром, экстракт промывают водой и отгоняют эфир. Содержащийся в остатке сложный эфир разлагают прибавлением 70 *мл* 10%-ного спирт. NaOH, разбавляют водой, отгоняют спирт, нейтрализуют HCl (к-той), очищают углем, фильтруют и подкислением до кислой р-ции выделяют **V**, выход 85%. Аналогично получают 3,4-диметоксибензоилпропионовую к-ту, выход 92%, т. пл. 161—162°, и 3,4-диметоксибензоилмасляную к-ту, выход 87%, т. пл. 140—142°. **I** применяют в качестве антиоксидантов.
С. Петрова

**33465 П. Способ получения сложных эфиров. Бройх, Гофман, Лист** (Verfahren zur Herstellung von Estern. Broich Franz, Hoffmann Gunthard, List Ferdinand) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 961620, 11.04.57

Непрерывное получение сложных эфиров низших алифатич. спиртов и высокоплавких ароматич. дикарбоновых к-т (терефталевой, изофталевой, изоцинхомероновой и др.), нерастворимых или очень мало растворимых в этих спиртах, проводят в присутствии катализаторов этерификации (HCl, $BF_3$ и др.) в суспензии дикарбоновой к-ты в смеси спирта и катализатора при т-ре ⩽60° с таким расчетом, чтобы не доводить спирт. р-р до насыщения образующимся эфиром. Спирт. р-р, содержащий также воду и катализатор, непрерывно выводят из реактора, заменяя соответствующими кол-вами свежих спирта и катализатора. Спирт. р-р отделяют от частиц исходной к-ты фильтрованием, центрифугированием или декантацией, охлаждают, кристаллы эфира отфильтровывают, а маточный р-р после удаления воды и добавки нужного кол-ва катализатора вновь вводят в цикл. В аппарате с паровой рубашкой, нижним спуском, экстракционной гильзой из плотной стеклянной ткани и мешалкой, загружают $CH_3OH$ (уровень которого поддерживают постоянным) и 200 вес. ч. сухой терефталевой к-ты. При перемешивании нагревают до 60° и пропускают слабый ток сухого HCl. Через 3 часа начинают непрерывно отводить $CH_3OH$ со скоростью 400 вес. ч. в 1 час. Отходящий р-р охлаждают до 15° и выпавшие кристаллы отсасывают на нутч-фильтре. Упариванием фильтрата получают дополнительное кол-во эфира, а маточный р-р обезвоживают и возвращают в цикл. В аппарат вводят каждый час 20 вес. ч. терефталевой к-ты. После 10 час. получают 225 вес. ч. (96%) чистого диметилтерефталата (т. пл. 141,5°). Аналогично получают диметиловые эфиры изоцинхомероновой (т. пл. 162—163°) и хинолиновой (т. пл. 53—54°) к-т с очень хорошим выходом. Приведена технологич. схема.
Н. Дабагов

**33466 П. Получение аминов и β-оксиаминов. Такаги, Тосака** [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5171, 27.07.55

Бензальдегид и его алкоксизамещенные при нагревании с ароматич. α-аминокислотами дают β-оксиамины и амины согласно схемам: ArCHO + RR′C$(NH_2)$COOR → $ArCH(OH)CH(NH_2)Ar + ArCH_2NH_2$ + + RR′CO + $CO_2$ и ArCHO + Ar′CH$(NH_2)$COOH → ArCH(OH)CH$(NH_2)$Ar′ + ArCH(OH)CH$(NH_2)$Ar′ + $ArCH_2NH_2$ + $Ar'CH_2NH_2$ + ArCHO + $CO_2$. 9 *г* фенилглицина (I) и 27 *г* пиперональ нагревают 1,5 часа при 145° подкисляют 150 *мл* 10%-ной HCl и отгоняют с паром $C_6H_5CHO$. Из остатка выпадает 8,4 *г* смеси 1,2-бис-(3,4-метилендиоксифенил)-этаноламина с норэфедрином, т. пл. 123—140°. Из маточных р-ров после экстракции эфиром и разгонки в вакууме получают 1,2 *г* бензиламина и 0,5 *г* пиперониламина. Из 5 *г* I и 20 *мл* бензальдегида аналогично получают 6,4 *г* дифенилэтаноламина и 0,5 *г* бензиламина. Н. Швецов

**33467 П. N,N′-Дициклогексилдиимин 2,5-диметилбензохинона-1,4. Карсон** (Quinonedimine derivatives. Carson John) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2715636, 16.08.55 [Chem. Abstrs., 1956, **50**, № 11, 7859 e (англ.)]

50 *г* безводн. $C_6H_{11}NH_2$ и 15 *г* безводн. $(CH_3CO)_2$ охлаждают до —10°, смешивают в атмосфере $N_2$ при

наружном охлаждении, выдерживают 24 часа при 5°, р-р упаривают в вакууме при т-ре $\leqslant 20°$, добавляют 50 *мл* гексана, оставляют на $\sim$16 час при —20° и фильтруют. Получают 11 *г* сырого N,N'-дициклогексил-2,5-диметил-2-окси-5-циклогексен-1,4-диимина (I); еще 18 *г* этого продукта получают из фильтрата после охлаждения в течение нескольких дней смесью твердая $CO_2$-ацетон. Бесцветные призмы, т. пл. 100—102° (из гексана). 1 *г* I в 100 *мл* $CH_3OH$ выдерживают 3 дня при 25°, охлаждают до —20°, фильтруют и получают 700 *мг* N,N'-дициклогексилдиимина 2,5-диметилбензохинона-1,4; желтые кристаллы с т. пл. 145,6—147° λ (в изооктане) 288 *mμ* (ε 40,100), перегиб при 295—300 *mμ* (ε 35,500), применим в качестве антиоксиданта. Б. Дяткин

**33468 П. Получение D- или L-фенилаланина. Гейпель** (Verfahren zur Herstellung von D- bzw. L-Phenylalanin. Geipel Hans). Пат. ГДР 13227, 15.05.57

N-ацетил-DL-фенилаланин (I) обрабатывают водн. или спирт. р-ром L (+)-*трео*-1-(*n*-нитрофенил)-2-аминопропандиола-1,3 (II). Выпадающую соль III (III — N-ацетил-L-фенилаланин) отделяют и разлагают. В 12,52 *л* воды при 90° растворяют 2,59 *кг* I и 2,252 *кг* II. Через 2 дня при т-ре $\sim$20° отсасывают соль III и сушат ее на воздухе. Фильтрат подкисляют конц. HCl, через 3 дня отсасывают N-ацетил-D-фенилаланин (IV), промывают водой и сушат при 70°. Выход IV $\sim$ 1,050 *кг*. Сухую соль III (2,4 *кг*) вносят в 6,3 *л* 1 н. HCl; через 3 дня отсасывают III, промывают водой и сушат при 70°. Выход III $\sim$ 1,050 *кг*. Из маточных р-ров ацетильных производных прибавлением $NH_3$ можно выделить II. III или IV гидролизуют кипячением с р-ром 1,5 *л* 48%-ной HBr в 7 *л* воды в течение 2 час. Р-р упаривают в вакууме, оставшийся бромгидрат V (V — D-фенилаланин) или VI (VI — L-фенилаланин) растворяют в 10-кратном кол-ве $CH_3OH$, к р-ру прибавляют $NH_3$ до pH 6,8. Выпавший V или VI отсасывают и перекристаллизовывают. Выход V или VI 5,3 *кг*, т. пл. 259—261 (не испр.). $[\alpha]^{20}D$ +32° или, соответственно, —32° ($c = 2$, вода). Подобное же разделение можно провести, применяя в качестве р-рителей $C_2H_5OH$ или $C_3H_7OH$. Б. Фабричный

**33469 П. Получение N-монозамещенных 1-аминоинданов. Штанге, Фридерих, Аман** (Verfahren zur Herstellung von N-monosubstituierten 1-Aminoindanen. Stange Karl, Friederich Herbert, Amann August) [Badische Anilin- and Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 955497, 03.01.57

К р-ру первичного амина (напр., $CH_3NH_2$, $C_2H_5NH_2$, *изо*-$C_3H_7NH_2$, $C_6H_5NH_2$, $CH_3C_6H_4NH_2$, $C_{10}H_7NH_2$, циклопентил- или циклогексиламин) прибавляют катализатор гидрирования, нагнетают $H_2$ до 20—300 *ат* и при 30—200° вводят инданон-1 (I) или р-р I в $CH_3OH$, $C_2H_5OH$ или циклогексане. Молярное отношение амин : I от 1 : 1 до 1 : 6. Процесс можно осуществлять непрерывно. 120 ч. $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, 30 ч. $CH_3OH$ и 20 ч. скелетного Ni во вращающемся автоклаве обрабатывают при 40° $H_2$ ($\sim$100 *ат*), после чего вводят р-р 60 ч. I в 50 ч. $CH_3OH$, нагревают до 140° и поддерживают давл. $H_2$ 150 *ат* до прекращения изменения давления. Катализатор отделяют, р-р подкисляют разб. HCl, хлоргидрат 1-N-β-фенилэтиламиноиндана отфильтровывают, фильтрат извлекают эфиром. Водн. слой упаривают досуха при 12—18 *мм* рт. ст. и 50—60°. Остаток объединяют с отфильтрованным хлоргидратом и растворяют в воде. Р-р подщелачивают на холоду 30%-ным NaOH, извлекают эфиром, сушат $K_2CO_3$ и перегонкой на колонне выделяют 171 ч. (61%) 1-N-β-фенилэтиламиноиндана, т. кип. 182—186°/1 *мм*. При одновременной загрузке реагентов и последующем гидрировании выход 30%. Из 102 ч. β-диметиламинопропиламина, 30 ч. $CH_3OH$ и 20 ч. скелетной Cu (давление $H_2$ 100 *ат* 40°) введением 60 ч. I в 50 ч. $CH_3OH$ и гидрированием при 140° и 150 *ат* $H_2$ получают 74 ч. (72,5%) 1-N-β-диметиламинопропиламиноиндана, т. кип. 132—135°/0,8 *мм*, в присутствии скелетного Co, выход 74,5%. Из 50 ч. этаноламина, 30 ч. $CH_3OH$ и 20 ч. скелетной Cu (давление $H_2$ 100 *ат*, 40°) и р-ра 52 ч. I в 40 ч. $CH_3OH$ гидрированием при 150 *ат* и 150° получают 44 ч. 1-N-β-оксиэтиламиноиндана, т. кип. 143—146°/1,5 *мм*, выход 61,5%. Замещ. 1-аминоинданы являются полупродуктами для синтеза лекарственных в-в. В. Красева

**33470 П. Получение изоцианатов. Боме, Мотт, Пфиршке, Вольтан** (Production of isocyanates. Bohme Otto, Mott Friedrich, Pfirschke Johannes, Wollthan Heinz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Канадск. пат. 516296, 6.09.55

Ароматический амин непрерывно суспендируют в инертном р-рителе, в проточной системе обрабатывают $COCl_2$ при т-ре от 0 до 10° и, пропуская снизу вверх в вертикальную или наклонную колонну, нагревают до 100—175°. От полученной смеси в следующей колонне отдувают инертным газом избыточный $COCl_2$ и выделяют изоцианат. Приведена технологич. схема. С. Тайц

**33471 П. Метод получения *n*-нитрофенилалкил-(или аралкил)-кетонов. Сугимото, Ивао, Какэми** [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 1482, 20.03.54

*n*-Нитрофенилалкил-(или аралкил)-кетоны (I) получают из *n*-аминофенилалкил-(или аралкил)-кетонов (II) диазотированием их и последующим разложением диазониевой соли азотистой к-той в присутствии солей или окислов тяжелых металлов. 10 *г* II растворяют в смеси 20,6 *г* 77%-ной $HNO_3$ и 100 *мл* воды, прибавляют р-р 14,2 *г* $NaNO_2$ в 30 *мл* воды при т-ре $< 5°$. Полученный р-р диазониевой соли по каплям прибавляют в р-р $CuNO_2$, приготовленный из р-ра 18 *г* $CuSO_4$ в 60 *мл* воды добавлением 18 *г* $Na_2SO_3$ и 24 *г* $NaNO_2$; после разложения диазониевой соли выделяют кристаллич. I. Из 10 *г* соответствующих II были получены: *n*-нитрофенилэтилкетон 5,6 *г*, т. пл. 90°; *n*-нитрофенил-*н*-пропилкетон 4,5 *г*, т. пл. 66°; *n*-нитрофенил-*н*-бутилкетон 3,6 *г*, т. пл. 31°; *n*-нитрофенил-*н*-амилкетон 3,4 *г*, т. пл. 43°; *n*-нитробензофенон 4,2 *г*, т. пл. 136°. В. Каратаев

**33472 П. Получение N-(β-феноксиизопропил)-N-бензилэтаноламина. Сугимото, Сигэмацу** [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 7884, 28.10.55

Феноксиацетон (I) обрабатывают моноэтаноламином, полученный имин $C_6H_5OCH_2C(CH_3){=}NCH_2CH_2OH$ нагревают с $C_6H_5CH_2Cl$, четвертичную соль (II) восстанавливают над $PtO_2$ или скелетным Ni, получают N-(β-феноксиизопропил)-N-бензилэтаноламин (III). 15 *г* I и 6,1 *г* $NH_2CH_2CH_2OH$ нагревают 1 час при 100°, добавляют воды, экстрагируют $C_6H_6$ и остаток после отгонки $C_6H_6$ нагревают с 12,6 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ 2 часа при 100°. Получают II, т. пл. 76—80°. Р-р II в 200 *мл* безводн. спирта после обесцвечивания С гидрируют над 0,3 *г* $PtO_2$ при повышенном давлении и подщелачивают NaOH. Получают III, выход 71,5%. т. кип. 190—195°/3 *мм*. Н. Швецов

**33473 П. Получение резазурина. Раст, Эффенбергер, Зицман** (Verfahren zur Herstellung von Resazurin. Rast Karl, Effenberger Heinz, Sizmann Rudolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 961829, 11.04.57

Резазурин (I) получают окислением резорцина при т-ре от —5 до +5° в р-рителях (кетоны) 40—50%-ной $HNO_3$, насыщ. нитрозными газами, а затем

конц. $HNO_3$ для очистки переводят в щел. р-р, из которого добавлением насыщ. р-ра $CH_3COONa$ выделяют кристаллич. Na-соль **I**. К охлажд. до —15° р-ру 250 *г* резорцина в 4,5 *л* $CH_3COC_2H_5$ при т-ре $\leqslant$ 0° постепенно прибавляют 60 *мл* $HNO_3$ насыщ. нитрозными газами. Р-р оставляют на 24 часа при т-ре —10°. Затем при т-ре $\leqslant$ 0° прибавляют 60 *мл* конц. $HNO_3$ и оставляют на 48 час. Кристаллы отфильтровывают, промывают $CH_3COC_2H_5$ и сушат на воздухе. Выход 60—80 *г*. **I** растворяют в конц. р-ре $Na_2CO_3$ и постепенно добавляют насыщ. р-р $CH_3COONa$. Выпавшие кристаллы Na-соли **I** промывают полунасыщ. р-ром $Na_2CO_3$ или NaCl. **I** является индикатором при анализе пищевых продуктов (проба на редуктазу).

В. Красева

**33474 П. Метод получения 5-нитрофурфурилового эфира (5-нитрофурил-2)-акриловой кислоты. Ука, Такаи** [Томияма кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7874, 29.11.54

К 60 *г* $(CH_3CO)_2O$ при —10° добавляют по каплям 17 *г* $HNO_3$ ($d = 1{,}51$) и р-р 10,9 *г* фурфурилового эфира (фурил-2)-акриловой к-ты в 30 *г* $(CH_3CO)_2O$, размешивают 1,5 часа при —5° и реакционную массу выливают в ледяную воду. Масло растворяют в 15 *г* $C_5H_5N$, фильтруют и перекристаллизовывают из спирта; получают 7 *г* продукта с т. пл. 145—146°.

Г. Повх

**33475 П. Метод получения эфира 2-метил-5-кетопирролидин-2-карбоновой кислоты. Судзуки, Такэниси** [Санко кабусики кайся]. Японск. пат. 8281, 15.12.54

$HOOCC(CH_3)(NH_2)CH_2CH_2COOH$ нагревают с одновременной отгонкой воды 2 часа при 180—200°. Получают 2-метил-5-кетопирролидин-2-карбоновую к-ту (**I**), т. пл. 144—145°. 20 *г* **I**, 50 *мл* $CH_3OH$, 250 *мл* $C_6H_6$ и 1 *мл* конц. $H_2SO_4$ кипятят 20 час. с удалением воды. $CH_3OH$ и $C_6H_6$ отгоняют, остаток растворяют в эфире и промывают р-ром $NaHCO_3$. Перегонкой получают 80% метилового эфира **I**, т. кип. 105—110°/0,5 *мм*, т. пл. 53—54°. Аналогично получают другие эфиры **I** (указаны радикал и т. кип. °С/*мм*): $C_2H_5$, 126—130/0,5; $C_4H_9$, 143—144/0,7; $C_8H_{17}$, 173—174/1; $C_{12}H_{25}$, 198—199/0,5; $C_6H_5CH_2$, 205—210/1.

М. Кирмалова

**33476 П. Получение N-ацильных производных индол-4-ацетальдегида. Плиннингер** (Verfahren zur Herstellung von N-Acylderivaten des Indol-4-acetaldehyds. Plieninger Hans) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 955506, 3.01.57

1,4-дигидро-5-ациламинонафталин озонируют при т-ре от 0 до —60° в инертных р-рителях, озониды восстанавливают или гидролизуют в диальдегиды и последние (их ацетали или полуацетали) конденсируют в соответствующие индолы, в присутствии щавелевой, хлоруксусной или циануксусной к-т. Р-р 10 *г* 1,4-дигидро-5-ацетиламинонафталина в 1500 *мл* $CH_3OH$ обрабатывают при —50° 4%-ной смесью $O_3$ с $O_2$ до поглощения теоретич. кол-ва $O_3$. Голубой р-р гидрируют над Pd/C, катализатор отделяют, $CH_3OH$ отгоняют в вакууме, остаток кипятят 15 мин. со смесью 1 *г* HOOCCOOH в 50 *мл* 50%-ного $CH_3OH$, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой и р-ром $Na_2CO_3$, сушат $Na_2SO_4$ и упаривают. Получают 8 *г* масла, которое превращают в семикарбазон, т. пл. 209°, выход ~70% на исходный амин. В других примерах в качестве р-рителя используют метиленхлорид, в котором получаемый озонид нерастворим, или используют в качестве гидролизующего агента сернистую к-ту.

В. Красева

**33477 П. N-Бензил-N-(пиридил-4)-N,N′-диметилэтилендиамин, N-бензил-N-(пиридил-4)-β-(пиперидил-1)-этиламин или их производные. Ота, Като** Японск. пат. 3325, 9.06.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 2, 1090a (англ.)]

2,69 *г* хлоргидрата $C_6H_5CH_2NHCH_2CH_2N(CH_3)_2$ и 1,14 *г* 4-хлорпиридина нагревают в запаянной трубке 5 час. при 180°, выливают в разб. HCl, подщелачивают NaOH, экстрагируют эфиром и выделяют перегонкой 1,05 *г* $C_6H_5CH_2N(R)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**I**) (R— пиридил-4), т. кип. 176—180°/15 *мм*; т. пл. пикрата 172°. Аналогично получают **I** (R — 2,6-диметилпиридил-4), т. кип. 174—178°/5 *мм*; дибромгидрат, т. пл. 216°. 2,6 *г* $C_6H_5CH_2NHCH_2CH_2R'$ (R′ — пиперидил), 1,42 *г* 4-Cl-2,6-$(CH_3)_2C_5H_2N$ и 1,3 *г* NaJ нагревают в запаянной трубке 5 час. при 170,° обрабатывают как указано выше и получают 1,53 *г* $C_6H_5CH_2N(R'')CH_2CH_2R'$ (R″ — 2,6-диметилпиридил-4), т. кип. 175—180°/5 *мм*; бромгидрат, т. пл. 216°.

М. Кирмалова

**33478 П. Метод получения N-метилпиперидилиден-4-дифенилметана. Ямада, Томинага, Мидзогути** [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 7023, 27.10.54

1,8 *г* N-метилпиперидил-4-дифенилкарбинола в 10 *мл* 10%-ной $H_2SO_4$ нагревают 1 час на водяной бане. Продукт выливают на смесь льда и $K_2CO_3$, экстрагируют $C_6H_6$ и перегоняют. Получают 1,2 *г* N-метилпиперидилиден-4-дифенилметана, т. кип. 163—168°/2 *мм*.

Г. Повх

**33479 П. Получение 2,4-диаминохиназолина. Скрауп** (Verfahren zur Herstellung von 2,4-Diaminochinazolin. Skraup Siegfried). Пат. ФРГ 958197, 14.02.57

1 ч. хиназолина, 1 ч. $NaNH_2$ и 15 ч. диметиланилина нагревают 8 час. при 110—135°, после охлаждения отфильтровывают осадок, промывают его $C_6H_6$ и вносят в ледяную воду. Получают 1 ч. осадка, который после кристаллизации из воды или $CH_3OH$ является чистым 2,4-диаминохиназолином.

Б. Фабричный

**33480 П. 1,4-дигидразинофталазин, Фудзии, Сато** [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 6725, 20.10.54

6 ч. 2,3-дигидро-1,4-фталазиндитиона и 20 ч. $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают 4 час. при 120—135°, охлаждают и продукт отфильтровывают. Перекристаллизацией из $C_2H_5OH$ подкисленного HCl получают 5,3 ч. хлоргидрата 1,4-дигидразинофталазина, иглы с т. пл. 257° (разл.).

Г. Повх

**33481 П. 2-Диалкиламино-5,5-дифенилимидазолиноны-4. Кейн** (2-disubstitutedamino-5,5-diphenyl-4(5)-imidazolone compounds. Cain Cornelius K.) Пат. США 2715633, 16.08.55 [Chem. Abstrs., 1956, 50, № 12, 8744b (англ.)

Соединения общей ф-лы $\overline{NHC(NRR')=NC(O)C}(C_6H_5)_2$ (**I**), где R и (или) R′ — $CH_3$, $C_2H_5$, $HO(CH_2)_2$, $C_6H_5$ и $C_6H_5CH_2$, получают из 2-алктиоаналогов **I** и соответственно вторичных аминов. 5 *г* $\overline{NHC(SCH_3)=NC(O)C}(C_6H_5)_2$, 10 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ и 50 *мл* *изо*-$C_3H_7$-OH нагревают 12 час. в запаянной ампуле до 170—180°, охлаждают, кристаллич. продукт отфильтровывают, промывают ацетоном, фильтрат и промывную жидкость упаривают досуха и все кристаллич. в-во перекристаллизовывают из $CH_3OH$. Получают 2-диэтиламино-5,5-дифенил-2-имидазолинон-4, т. пл. 277—278°. Аналогично получают **I** (приводятся NRR′): $N(CH_3)_2$, т. пл. 356—357°, $N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$, т. пл. 251—252°; $N(CH_2C_6H_5)_2$, т. пл. 233—235°; $N(C_6H_5)_2$, т. пл. 295,5—296°; $N(CH_3)C_6H_5$, т. пл. 306,5°.

Б. Дяткин

**33482 П. Способ получения дигидразинодиазинпроизводных. Цервек, Кунце** (Verfahren zur Herstellung von Dihydrazinodiazinderivaten. Zerweck

W e r n e r, K u n z e W i l h e l m) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 952810, 22.11.56

Соединения общей ф-лы **I** (R — ароматич. или гетероциклич. кольцо) образуются при р-ции соответствующих 1-амино-3-иминоизоиндолениннов (**II**) — CC($NH_2$)=NC(=NH)C— в форме их солей (особенно нитратов) с ≥3 молями гидразингидрата (**III**) при т-ре не выше 100°. Соли **II** можно не выделять, а пря-

$NH_2NH$—(R, N—N)—$NHNH_2$ **I**

мо после получения вводить в р-цию с **III**; применяют р-рители, не реагирующие с **III.** Так же можно, исходя из дикарбоновых к-т или их ангидридов, получать **I** без выделения промежуточных соединений: имидов или **II.** 20,8 ч. нитрата 1-амино-3-иминоизоиндоленина вносят при 20° в 40 ч. 80%-ного **III** в течение 30 мин., нагревают смесь до 95° в течение 1 часа и перемешивают 3 часа при этой т-ре, кристаллы отсасывают, промывают небольшим кол-вом холодной воды, кристаллизуют из воды, получают 10,9 ч. 1,4-дигидразинофталазина (**IV**); аналогично, из 21 ч. нитрата 1-амино-3-имино-4-азаизоиндоленина получают 1,4-дигидразино-5-азафталазин. 15 ч. фтальимида обрабатывают смесью 17,5 ч. $H_2NCONH_2$, 9 ч. $NH_4NO_3$ и 0,05 ч. молибдата аммония в 50 ч. $Cl_3C_6H_3$, нагревают 10 час. при 170°, удаляют в-во, возогнавшееся в холодильник, при 50° добавляют 30 ч. 80%-ного **III** в течение 1 часа, перемешивают 1 час при 70° и 3 часа при 95°, фильтруют, в-во на фильтре промывают $C_6H_6$ и $CH_3OH$, кристаллизуют из воды, получают 10,1 ч. **IV.** 15 ч. ангидрида фталевой к-ты обрабатывают смесью 30 ч. $H_2NCONH_2$, 16 ч. $NH_4NO_3$ и 0,1 ч. молибдата аммония в 40 ч. $Cl_3C_6H_3$, перемешивают 1 час при 140°, 1 час при 150°, 1 час при 160° и 16 час. при 170°, охлаждают до 50° и далее обрабатывают, как в предыдущем опыте, получают 9,5 ч. **IV.** Г. Швехгеймер

**33483 П. Получение N,N′-диэтанолпиперазина. Г ю н д е л ь, Л и н д е н** (Verfahren zur Herstellung von N,N′-Diäthanol-piperazin. G ü n d e l W o l f g a n g, L i n d e n H e i n z) [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 941909, 19.04.56

Доп. к пат. ФРГ 917784 (РЖХим, 1956, 26793). Способ получения N,N′-диэтанолпиперазина, отличающийся от описанного в пат. 917784 тем, что процесс ведут при повышенном давлении, желательно в атмосфере инертного газа ($N_2$, $H_2$) и 150—270° (лучше 220—250°), что позволяет значительно сократить время р-ции и повысить выход (> 80%). Смесь 1050 ч. диэтаноламина и 30 ч. $CH_3COOH$ после нагнетания $H_2$ до давл. 10 *ати* нагревают 8 час. при 230—235°. Получают светло-желтую, кристаллизующуюся при охлаждении массу, содержащую 720 ч. N,N′-диэтанолпиперазина, который выделяют согласно пат. 917784. Чистое в-во имеет т. пл. 133°. Б. Фабричный

**33484 П. Получение производных 3-5-диоксопиразолидина. Т а к а я н а г и, Ф у д з и и** [Сумимото кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3226, 14.5.55

Из замещенных кетенов R′C(COOR)=C=O (**I**) или соответствующих дикетенов (**Ia**), где R′ — алкильный, алкенильный, ароматич., алициклич. или аминоалкильный остаток, а R — алкил, при нагревании в $C_6H_6$, $CH_3C_6H_5$ или ксилоле с диарилгидразинами $R''C_6H_4NHNHC_6H_4R'''$ (**II**), где R″ и R‴ — H, $CH_3$, $CH_3O$, $C_2H_5O$, галоид получают производные 3,5-дикетопиразолидина. 14 ч. **I,** R = R′—$C_2H_5$, нагревают с 18,5 ч. гидразобензола (**III**) и 4,6 ч. Na в 100 ч. $C_6H_5CH_3$ 10 час. при 110°, добавляют 200 ч. воды и из водн. слоя после подкисления HCl-к-той до pH 3 получают 20 ч. 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-этилпиразолидина (**IV**), т. пл. 107°. Из 10 ч. **Ia,** R = R′—$C_2H_5$, и 14 ч. **III** в тех же условиях получают 15 ч. **IV.** Из 17 ч. **Ia,** R—$C_2H_5$, R′—$C_4H_9$ (**V**), т. кип. 159—161°/11 *мм*, и 18,5 ч. **III** с 4,6 ч. Na в 100 ч. $C_6H_5CH_3$ аналогично получают 22 ч. 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-*н*-бутилпиразолидин, т. пл. 105°. В результате 10-часового нагревания 17 ч. **I,** R—$C_2H_5$, R′—*н*-$C_4H_9$ с 24,4 ч. **II,** R″ и R‴—*n*-$OCH_3$, и 4,6 ч. Na в 100 ч. $C_6H_5CH_3$ до 110°, после той же обработки получают 26 ч. 1,2-ди-(*n*-метоксифенил)-3,5-дикето-4-*н*-бутилпиразолидина, т. пл. 198°. Из 17 ч. **V** и 22,8 ч. **II,** R″—H, R‴—*n*-$OC_2H_5$, так же получают 25 ч. 1-(*n*-этоксифенил)-2-фенил-3,5-дикето-4-*н*-бутилпиразолидин, т. пл. 81°. Из 15,4 ч. **Ia,** R—$C_2H_5$, R′—$CH_2$=CH—$CH_2$ и 18,5 ч. **III** получают 18 ч. 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-аллилпиразолидина, т. пл. 135°. 19 ч. **Ia,** R—$C_2H_5$, R′—$C_6H_5$, и 18,4 ч. **III** дают 23 ч. 1,2,4-трифенил-3,5-дикетопиразолидина, т. пл. 179°. Из 19,6 ч. **Ia,** R—$C_2H_5$, R′ — циклогексил и 18,4 ч. **III** в тех же условиях получают 23 ч. 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-циклогексилпиразолидина, т. пл. 176—177°, а из 18,5 ч. **Ia,** R—$C_2H_5$, R′—$(CH_3)_2NCH_2$-$CH_2$—, и 18,4 ч. **III** — 18 ч. 1,2-дифенил-3,5-дикето-4-диметиламиноэтилпиразолидина, т. пл. 257—258°.

Н. Швецов

**33485 П. Получение четвертичных аммониевых соединений. П л ё ц** (Verfahren zur Herstellung quartärer Ammoniumverbindungen. P l ö t z E r n s t) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 962796, 25.04.57

1,3,5-гексагидротриазины общей ф-лы (R)(R′)N-$(CH_2)_n$$NCH_2N[CH_2)_n$N(R′)(R)]$CH_2N[CH_2)_n$N(R) (R)]$CH_2$ (*n* = 2 или 3, R и R′ — низший алкил, один из них может являться арилом; R и R′ вместе с атомом N могут образовывать остаток алкенилимина) обрабатывают галоидангидридами жирных к-т (масляной, лауриновой, миристиновой, олеиновой или стеариновой). Р-цию проводят в отсутствие воды при охлаждении или в среде низкокипящих р-рителей (ацетон, $CHCl_3$, $C_6H_6$, диметилформамид, N-метилпирролидон или бутиролактон). Исходные триазины получают, напр. р-цией $CH_2O$ с N-метил-N-этил, NN-дибутил-, N-метил-N-фенилэтилендиамином, 2-пирролидино- или 2-гексаметилениминоэтиламином или с соответствующими производными пропиламина. Р-р 70 ч. N,N′,N″-*трис*-(пирролидинопропил)-гексагидротриазина-1,3,5 в 18 ч. $CHCl_3$ при 60—70° постепенно смешивают с р-ром 140 ч. хлорангидрида стеариновой к-ты (**I**) в 35 ч. $CHCl_3$. Реакционная смесь затвердевает при охлаждении. Полученный продукт ф-лы $[CH_2(CH_2)_3\overset{+}{N}CH_2N(OCR)CH_2CH_2CH_2]Cl^-$, где R — стеарил, растворим в воде. К перемешиваемому р-ру 88 ч. N,N′,N″-*трис*- (диметиламиноэтил)- гексагидротриазина-1,3,5 в 25 ч. $CCl_4$ при 50—60° постепенно прибавляют р-р 270 ч. технич. **I** в 60 ч. $CCl_4$. С колич. выходом получают водорастворимый продукт ф-лы $[RCO\text{-}NCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_2CH_2]Cl^-$ (R — стеарил). В. Красева

**33486 П. Способ получения циклических дисульфидов. Д е й в и с** (Process of making cyclic monomeric disulfides. D a v i s F r a n k l i n O.) [Thiokol Chemical Corp.]. Пат. США 2715635, 16.08.55

Мономерные дисульфиды общей ф-лы $S(CH_2)_n$-$Z(CH_2)_nS$ (**I**), где Z — O, S, —$OCH_2O$, —$SCH_2S$—, —$OC_2H_4O$—, —$SC_2H_4S$— и —$CH_2$—, а *n* = 1—3, получают перегонкой с паром диспергированных в воде

полимерных полиалкиленполисульфидов, имеющих повторяющиеся звенья типа —$S(CH_2)_nZ(CH_2)_nS$ — в присутствии гидроокисей щел. и щел.-зем. металлов с последующим выделением I из дистиллата. В. Шведов

33487 П. **Метод получения гидразинтиазола и его производных.** **Мацукава, Бан** [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8282, 15.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 19, 13999b (англ.)]

9,3 ч. $CH_3CONHNHCSNH_2$ (I) в 200 ч. спирта и 14 ч. $C_6H_5COCH_2Br$ перемешивают и нагревают на водяной бане. Получают 20,4 ч. бромгидрата 2-(2-ацетилгидразино)-4-фенилтиазола (II), т. пл. 230—232° (разл.), из которого при действии $NH_4OH$ выделяют свободное основание (III), листочки, т. пл. 202°, т-ра плавления пикрата 195° (разл.). 5 ч. III и 50 ч. 10%-ной HCl короткое время нагревают, упаривают досуха и остаток подщелачивают $NH_4OH$, получают 3,1 ч. 2-гидразино-4-фенилтиазола (IV), т. пл. 165°. 4,5 ч. I и 8,2 ч. *n*-$O_2NC_6H_4COCH_2Br$ в 150 ч. спирта дает 9,1 ч. 2-(2-ацетилгидразино-[4-(*n*-нитрофенил)]-тиазол (V), иглы, т. пл. 230—250° (разл.). 5 ч. V, 100 ч. 10%-ной HCl и 50 ч. воды кипятят 30 мин., подщелачивают и получают 3,2 ч. 2-гидразино-4-(*n*-нитрофенил)-тиазола, т. пл. 220—222° (разл.). Из 6,7 ч. I в 100 ч. спирта и 6,7 ч. $CH_3COCH_2Br$ образуется бромгидрат 2-(2-ацетилгидразино)-4-метилтиазола, свободное основание, т. пл. 215—217°, гидролизуется 10%-ной HCl в 2-гидразино-4-метилтиазол, листочки, т. пл. 102°. Из 2,6 ч. I и 3,6 ч. $CH_3COCHClCH_2CH_2OCOCH_3$ в 50 ч. спирта получают 2-(2-ацетилгидразино)-[4-метил-5-(2-ацетоксиэтил)]-тиазол, т. пл. 128—130°, который гидролизуется 10%-ной HCl в 2-гидразино-4-метил-5-(2-оксиэтил)-тиазол; монопикролонат, т. пл. 220° (разл.). 6,7 ч. I и 8,2 ч. $CH_3COCHClCOOC_2H_5$ в 50 ч. спирта дают 2-(2-ацетилгидразино)-4-метил-5-карбэтокситиазол, иглы, т. пл. 224°. из 3,9 ч. $C_6H_5CONHNHCSNH_2$ и 4 ч. $C_6H_5COCH_2Br$ в 50 ч. спирта получают 2-(2-бензоилгидразино)-4-фенилтиазол, т. пл. 290°, который с 10%-ной HCl дает IV. При нагревании на вод. бане 6,6 ч. I, 13 ч. $CH_3COOCHBrCH_2Br$ и 120 ч. спирта с последующим нагреванием смеси с 10%-ной HCl образуется бромгидрат 2-гидразинтиазола; свободное основание неустойчиво, но при действии $CH_3COC_6H_5$ в водн. р-ре образуется 2-тиазолилгидразон ацетофенона, т. пл. 152—154°. М. Кирмалова

---

См. также: Материалы майского Пленума ЦК КПСС 31307, 31308. Олефины, отделение 32337. Карбоновые к-ты, выделение 33907. Монофторуксусная к-та 32557. Кремнийорганич. соединения 32538—32541, 32556. Алкилароматич. углеводороды, деалкилирование 32347, диспропорционирование 32395. Винилтолуол, синтез 32563. 2,4-динитрохлорбензол, получение 32424. Фенол, сульфирование 32444. Трихлорфенолы, получение 33672. Антраниловая к-та, синтез 32429. Химия пиридина 32560. Меркаптобензтиазол 32565

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

33488. **Некоторые итоги и ближайшие задачи развития анилинокрасочной промышленности СССР.** **Масанов Н. И.**, Хим. пром-сть, 1957, № 7, 403—410

Организация пром-сти, ее масштабы и ассортимент продукции. Новый ассортимент красителей, задачи для исследователей и в области новой технологии. В. Уфимцев

33489. **Азотсодержащий изолог индантрена оливково-зеленого В из Bz3-азабензантрона.** **Екотэ, Кобаяси** (Yokote Masao, Kobayashi Seinosuke), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 9, 677—678 (японск.)

Из Bz1-бромбензантрона (I) и 1-аминоантрахинона (II) синтезирован азотсодержащий изолог (III) индантрена оливково-зеленого В (IV) и исследованы свойства III. Смесь 0,25 *г* I (т. пл. 253°, испр.), 0,134 *г* II, 0,24 *г* безводн. Na-ацетата и 0,035 *г* безводн. $CuCl_2$ в 5,25 *г* $C_6H_5NO_2$ кипятят 12 час. на масляной бане, разбавляют 5 *мл* спирта и после стояния 16 час. на холоду фильтруют, осадок обрабатывают кипящим спиртом, а затем кипящей лед. $CH_3COOH$ для удаления растворимых примесей, кипятят с водой подкисленной HCl (к-той), фильтруют, сушат, обрабатывают 200-кратным кол-вом по весу кипящего *o*-$C_6H_4Cl_2$ и отделяют 0,072 *г* растворимых в-в от 0,144 *г* нерастворимого продукта конденсации (ПК). Смесь 0,144 *г* ПК, 8 *г* KOH, 6,4 *г* фенола и 1,6 *г* спирта кипятят 2 часа при 135—145°, прибавляют ~ 100 *мл* воды и кипятят 1 час, подкисляют HCl (к-той) и фильтруют, получают 0,142 *г* продукта циклизации. 0,050 *г* этого продукта очищают кипячением с 300-кратным кол-вом $C_6H_5Cl$ и отфильтровывают 0,034 *г* III, сине-фиолетовый порошок, окрашивающий хлопковые волокна в зеленовато-синий цвет из куба по нормальному способу. Приведены кривые спектров поглощения в р-ре α-метилнафталина в области 4000—8000 A (III, $\lambda_{макс}$ 6950 A; IV, 7150 A), спектров отражения (III, $\lambda_{макс}$ 493 *мμ*; IV, 520 *мμ*) и светопрочности по федометру по 8-балльной шкале (III, 7—8; IV, 8). С. Петрова

33490. **Хлорзамещенные фталоцианины меди.** **Боксё, Яги, Маруяма,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 1, 67—71 (японск.)

Хлорированием Cu-фталоцианина (I) в среде безводн. $AlCl_3$, фталевого ангидрида или $C_6H_3Cl_3$ или фталоцианиновой конденсацией по обычному способу с применением в качестве исходных продуктов 4-хлор- или 4,5-дихлорфталевых ангидридов получают Cl-замещ. I. Определено содержание Cl, оттенок окраски и способность к кристаллизации под действием ксилола полученных Cl-замещ. I. Содержание Cl в полученных Cl-замещ. I влияет на оттенок пигмента; продукт, полученный хлорированием в безводн. $AlCl_3$, окрашен в зеленый цвет. С. Петрова

33491. **Синтез красителей — производных третичных жирно-ароматических непредельных спиртов.** **Данкевич Б. Н., Смоланка И. В.,** Научн. зап. Ужгородск. ун-т, 1957, **18**, 3—10

Для получения аналогов трифенилметановых красителей синтезирован 1-(*n*-диметиламинофенил)-5-фенилпентадиен-1,4-он-3 (или *n*-диметиламинодибензальацетон) (I), его хлоргидрат и «кетохлорид», и на основе I получены два красителя: хлориды 1,3-ди-(*n*-диметиламинофенил)-5-фенилпентадиен-1,4-ола-3 (II) и 1-(*n*-диметиламинофенил)-3-(*n*-фениламинофенил)-5-фенилпентадиен-1,4-ола-3 (III). I при действии HCl-газа образует сине-зеленую соль, которой можно приписать хиноидное строение, тотчас же при действии воды гидролизующуюся с образованием исходного I. II и III фиксируются на хлопчатобумажной ткани с образованием сине-фиолетовых и серо-синих окрасок, которые обесцвечиваются при действии минер. к-т; на воздухе окрашенная ткань сохраняет свою окраску без изменения в течение ⩾ 1 месяца. К р-ру 10 *г* *n*-диметиламинобензальацетона (IV) и 5,6 *г* $C_6H_5CHO$ в 70 *мл* спирта прибавляют 6 капель конц. р-ра NaOH, нагревают 20 мин. при 80—85° (при перегреве образуется смола) и выделяют I, выход 85,5%, ярко-красный, т. пл. 155° (из сп.); окрашивает хлопчатобумажную ткань в оранжевый цвет. Р-р 1 *г* I в 18 *мл* сухого дихлорэтана (V) разбавляют равным объемом абс. эфира, пропускают сухой HCl-газ, отфильтровывают и промывают абс. эфиром и сушат в вакууме над $H_2SO_4$ сине-зеленый хлорид I. К р-ру 1 *г* I в 10 *мл* V

медленно прибавляют 0,55 *г* $SOCl_2$ и разбавлением двойным кол-вом абс. эфира выделяют темно-синий кетохлорид **I**, выход 92%. К смеси 10 *г* **I** и 35 *г* диметиланилина при перемешивании прибавляют 11,1 *г* $POCl_3$ нагревают 8 час. при 100°, нейтрализуют 18 *г* $CaCO_3$ и разбавляют 50 *мл* воды, диметиланилин и побочные продукты извлекают эфиром, затем **II** извлекают $CHCl_3$ и после частичной отгонки р-рителя разбавлением эфиром выделяют **II**, выход 20,5%, т. пл. 92,5°. К р-ру 2,5 *г* **I** и 1,7 *г* дифениламина в 40 *мл* **V** при перемешивании прибавляют 1,5 *г* $POCl_3$ в 15 *мл* **V**, нагревают 90 мин. при 90°, по охлаждении выливают в 50 *мл* воды, органич. слой промывают водой, удаляют **V**, остаток растворяют в $CHCl_3$ и разбавлением эфиром выделяют **III**, выход 52,5%, т. пл. 85°.

В. Уфимцев

33492. **О синтезе субстантивных красителей бихинолинового ряда. Голдырев Л. Н.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2837—2840

Разработан путь синтеза бихинолиновых красителей (А. Е. Порай-Кошиц, А. И. Куликов, Ж. общ. химии, 1938, 8, 124) превращением производных 4,4′-диаминодифенила или 4,4′-диаминодифенилметана при р-ции с ацетилацетоном и циклизации в соответствующие бихинолины (по р-ции Комба — Тернера), последующим сплавлением бихинолинов с фталевым ангидридом с образованием бихинофталонов и сульфированием последних с образованием красителей, 2,2′,4,4′-тетраметил-(I) и 2,2′,4,4′,8,8′-гексаметил (**II**)-бихинолины получают по этому методу со значительно большими выходами, чем по р-ции Бейера. Анил, полученный из *о*-дианизидина, не циклизуется под действием $H_2SO_4$. Окраска и субстантивность красителей, полученных из бихинолиновых производных, содержащих метиленовую группу, разделяющую хинолиновые кольца, понижаются. 0,05 моля бензидина и 0,11 моля ацетилацетона кипятят 2 часа на водяной бане, массу промывают разб. $CH_3COOH$ (1:30) для удаления исходных в-в, остаток сушат при 105° и кристаллизуют из спирта, выход анила 96%. Аналогично получены анилы из следующих диаминов (в скобках указаны выходы в %): *о*-толидин (95), *о*-дианизидин (68,5), 4,4′-диаминодифенилметан (74,4, масло), 4,4′-диаминодитолилметан (90, т. пл. 108°), 0,04 моля анила, полученного из бензидина, растворяют в 0,96 молях конц. $H_2SO_4$ и нагревают 1 час при 100°, выливают в воду, подщелачивают, осадок отфильтровывают, сушат и кристаллизуют из пиридина или спирта 2,2′,4,4′-тетраметилбихинолин, выход 90%, т. пл. 231°. Аналогично получают (указаны выходы в % и т-ры плавления в °С): 2,2′,4,4′,8,8′-гексаметилбихинолин, 95, 242; 2,2′,4,4′-тетраметилбихинолил-6,6-метан, 93, 148; 2,2′,4,4′,8,8′-гексаметилбихинолил-6,6′-метан, 90, 142.

В. Уфимцев

---

33493 К. **Основные процессы синтеза красителей. Фирц-Давид Г. Э., Бланже Л.** Перев. с нем. М., Изд-во ин. лит., 1957, 382 стр., илл., 28 р. 25 к.

33494 К. **Применение кубовых красителей.** Перев. с англ. М. Гизлегпром, 1957, 356 стр., илл., 12 р. 75 к.

33495 П. **Красители, их получение и применение** (Nouveaux colorants, leur preparation et leur emploi) [Ciba (Soc. An.)]. Франц. пат. 1115827, 30.04.56

Моноазокрасители пиразолонового ряда получают введением в сульфамидную группу исходного пиразолонового моноазокрасителя ацильного остатка, напр., р-цией сульфамидной группы общей ф-лы $SO_2NHX$ (X — H или углеводородный остаток) с ангидридом или галоидангидридом алифатич. к-ты или β-или преимущественно α-галоидкарбоновой к-ты (β-или α-хлоркарбоновой к-ты). В частности, патентуются: а) моноазокрасители общей ф-лы X—R—N = N — C = C (OH) — N (— R′X) — — N = C — CH₃ (R и R′ — бензольные остатки; один X — H, другой X — $SO_2NH_2$); б) проведение р-ции в водн. среде с избытком ацилирующего реагента, напр. $ClCH_2COCl$. Полученные красители пригодны для крашения и печати N-содержащих природных и синтетич. материалов, напр. волокон шелка, шерсти, кожи и суперполиамидных- и суперполиуретановых изделий. В 200 вес. ч. диоксана растворяют 39,2 вес. ч. красителя *м*-аминобензолсульфамид (**I**) → 1-(2′-хлорфенил)-3-метилпиразолон-5 (**II**) с прибавлением 50 объемн. ч. 30%-ного р-ра NaOH, охлаждают до 5° и в течение 30 мин. приливают р-р 22,6 вес. ч. $ClCH_2COCl$ в 50 вес. ч. диоксана, поддерживая прибавлением $CH_3COOH$ pH 5 — 6, выливают в 500 вес. ч. воды, нагревают до 50° и высаливают р-ром 100 вес. ч. NaCl, отфильтровывают и промывают 10%-ным р-ром NaCl краситель *м*-аминобензол-N-(хлорацетил-)-сульфамид → → **II**, окрашивающий в чистый желтый цвет стойкий к свету, мытью и валке. Аналогичные красители получают из следующих моноазокрасителей: **I** → 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (**III**), 4-аминотолуол-2-сульфамид (**IV**) → **III**, **IV** → **II**, 2-аминоанизол-4-сульфамид → **II**, анилин → 1-(2′-хлорфенил-5′-сульфамид)-3-метилпиразолон-5. Приведены примеры аналогичной обработки $ClCH_2COCl$ красителя анилин → 2-нафтиламин-6-сульфамид и крашения волокон шерсти красителем **I** → **II**.

В. Уфимцев

33496 П. **Нерастворимые в воде дисазокрасители. Вейгеле, Хусс** (Disazo-dyestuffs insoluble in water. Weigele Beinhold, Huss Richard) [Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft vormals Meister Lucius and Brüning]. Пат. США, 2739146, 20.03.56

Патентуются нерастворимые в воде дисазокрасители общей ф-лы (I) (R — метил или этил), являющиеся пигментами, которые, благодаря высокой красящей силе, хорошей прочности к р-рителям и свету и прозрачности, особенно пригодны для окраски пластич.

[RO, Cl, OR — $C_6H$ — NHCOCH($COCH_3$)N=N — Cl-$C_6H_3$ —]$_2$ I

масс, полиграфич. лаков, обоев и бумаги. Суспензию 50,6 вес. ч. 4,4′-диамино-3,3′-дихлордифенила в 600 объемн. ч. воды и 250 объемн. ч. 5 н. HCl бисдиазотируют при 0° 52,5 объемн. ч. 40%-ного р-ра $NaNO_2$, диазораствор фильтруют и при 30—33° приливают при перемешивании к уксуснокислой суспензии 115 вес. ч. 1-ацетоацетиламино-4-хлор-2,5-диметоксибензола при pH 5,5—4,5. По окончании сочетания суспензию нагревают острым паром до кипения и отделяют I (R — $CH_3$, красновато-желтый порошок). Аналогично при применении в качестве азосоставляющей 126 вес. ч. 1-ацетоацетиламино-4-хлор-2,5-диэтоксибензола получают I (R — этил).

В. Уфимцев

33497 П. **Способ получения металлсодержащих красителей. Риа, Вебер** (Verfahren zur Herstellung neuer metallhaltiger Azofarbstoffe. Riat Henri, Weber Oscar) [CIBA A.-G.]. Пат. ФРГ 946647, 2.08.56

Металлсодержащие азокрасители получают обработкой дисазокрасителей общей ф-лы (I) (R — окси-, карбокси- или карбометоксигруппа или остаток $OSO_2OR'''$; R‴ — катион; R′ и R″ — остаток нафтолмоносульфокислоты, связанный с азогруппой в орто-положении к оксигруппе, причем каждый из остатков R′ и R″ содержит заместители общей ф-лы NH—X—$OSO_2OR'''$, X — алкил, напр., NH—$CH_2CH_2$—$OSO_2$-

OR‴) Ni- или Cu-отдающими реагентами. I пригодны для крашения и печати целлюлозных волокон (льна, хлопка, искусств. шелка и штапеля из регенерированной целлюлозы), обладают хорошей кроющей способностью и во многих случаях дают очень яркие окраски с хорошей светопрочностью, сохраняющейся при применении несминаемой отделки. К 70 ч. пиридина при охлаждении приливают 18 ч. $ClSO_3H$, а затем при хорошем размешивании при 30—40° прибавляют 18 ч. порошка красителя [полученного сочетанием в щел. среде 1 моля бисдиазотированного 3,3′-диокси-4,4′-диаминодифенила (II) с 2 молями 2-(ди-β-оксиэтиламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты (III)], размешивают 1 час при 40° и 2 часа при 50—55°, разбавляют немного водой, подщелачивают содой, отгоняют в вакууме пиридин, краситель высаливают и отфильтровывают. Для превращения в Cu-комплекс пасту красителя растворяют в 300 ч. теплой воды и при 70° смешивают с аммиачным р-ром 10 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, после нескольких минут размешивания при 70° высаливают NaCl, охлаждают и через несколько часов отфильтровывают Cu-комплекс, окрашивающий хлопковые волокна в очень чистый синий цвет с очень хорошей светопрочностью. Аналогично получают Cu-комплекс красителя 2-(β-оксиэтиламино)-8-нафтол-6-сульфокислота (IV) ← II → IV, серо-синий. 18 ч. порошка красителя III ← II → III при ~ 30° вносят в 150 ч. конц. $H_2SO_4$, после 2 час. размешивания выливают на ледяную воду, высаливают NaCl, отфильтровывают и промывают насыщ. р-ром NaCl краситель, который переводят в Cu-комплекс, аналогично указанному выше. Аналогичные Cu-комплексы получают из красителей, полученных сочетанием 1 моля бисдиазотированного II с 2 молями следующих азосоставляющих: 2-(β-оксиэтиламино)-(V), 2-(β-оксипропиламино)-, 2-(γ-оксипропиламино)-, 2-оксибутиламино- или 2-(β,γ-диоксипропиламино)-5-нафтол-7-сульфокислоты. Cu-комплекс красителя 1-(β-оксиэтиламино)-8-нафтол-4-сульфокислота (VI) ← II → VI окрашивает хлопковые волокна в зелено-синий цвет (Ni-комплекс в красновато-синий); Cu-комплекс красителя V ← 4,4′-диаминодифенил-3,3′-дикарбоновая к-та → V в сине-фиолетовый цвет и красителя III ← 3,3′-дикарбоксиметокси-4,4′-диаминодифенил → III в красновато-синий цвет. В. Уфимцев

**33498 П. Металлсодержащие азокрасители и способ их получения. Сюро, Менгассон** (Nouveaux colorants azoiques métallifères et procédé pour leur préparation. Sureau Robert, Mingasson Georges) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1117608, 24.05.56

Металлические комплексы азокрасителей общей ф-лы (I) (R — остаток диазосоставляющей, который содержит в орто-положении к азогруппе комплексообразующую группу и который может содержать другие заместители, не способствующие растворению в воде; R′ — H или алкил; R″ — H, алкил, замещ. или незамещ. арил; бензольное ядро A может содержать галоиды или другие заместители, не способствующие растворению в воде) получают сочетанием соответствующих составляющих и последующим переводом I в металлич. комплексы. Комплексы I пригодны непосредственно для крашения органич. р-рителей, лаков и прядильных р-ров простых и сложных эфиров целлюлозы, а из нейтр. ванны для крашения шерстяных (ШВ) и шелковых волокон, кожи, анимализированных, суперполиамидных и суперполиуретановых волокон в прочные цвета. 7,7 вес. ч. 4-нитро-2-аминофенола (II) диазотируют, нейтрализуют $NaHCO_3$ и понемногу прибавляют к р-ру 10 вес. ч. 3-оксидифениламина (III) в 150 ч. воды и 13 вес. ч. 30%-ного р-ра NaOH, краситель отфильтровывают и промывают р-ром NaCl. 1,7 вес. ч. красителя II → III кипятят 3 часа со смесью 100 ч. воды, 0,8 вес. ч. 30%-ного р-ра NaOH и 7,5 объемн. ч. хромтартрата Na, содержащего 10,4 *г/л* Cr, и отфильтровывают Cr-комплекс II → III, окрашивающий ШВ из нейтр. бани в темно-фиолетовый цвет. При применении того же кол-ва кобальтотартрата Na, содержащего 14,75 *г/л* Co, получают Co-комплекс II → III, окрашивающий ШВ в красноватый бордо (КБ) цвет. Приведены аналогичные красители (указаны диазо- и азосоставляющие и цвета окраски ШВ Cr- и Co-комплексами красителя): 5-нитро-2-аминофенол (IV), III, синий, красновато-синий; 4-сульфамидо-2-аминофенол (V), III, фиолетово-синий, КБ; V, 3-окси-2′-метилдифениламин, фиолетово-красный (ФК), красный; 5-сульфамидо-4-хлор-2-аминофенол, III, сине-фиолетовый, ФК; 4-хлор-2-аминофенол, 2-моноэтиламино-*n*-крезол (VI), фиолетовый, КБ; II, VI, бордо, КБ; IV, VI, сине-черный, синий; V, VI, фиолетово-синий, ФК. В. Уфимцев

**33499 П. Способ получения амидов карбоновых кислот азокрасителей. Шмидт, Мозер, Фрей** (Verfahren zur Herstellung neuer Carbonsäureamidderivate von Azofarbstoffen. Schmid Max, Moser Eduard, Frey Christoph) [CIBA A.-G.]. Пат. ФРГ 943901, 1.06.56

Амиды карбоновых к-т азокрасителей получают конденсацией по аминогруппе аминов, не содержащих групп, способствующих растворению в воде, и содержащих ⩾ 2 реакционные аминогруппы, с галоидангидридами карбоновых к-т, не содержащих групп способствующих растворению в воде. При этом конденсацию по крайней мере по одной аминогруппе проводят с галоидангидридом карбоновой к-ты азосоединения, азогруппа которого связана с ароматич. ядром, содержащим группу эфира карбоновой к-ты в орто-положении к азогруппе. В частности, указано: а) применение для конденсации 1 моля преимущественно ароматич. диамина с 2 молями галоидангидрида монокарбоновой к-ты азосоединения; б) применение галоидангидридов общей ф-лы R—N = N—R′—COOH [R — остаток диазосоставляющей бензольного или нафталинового ряда, содержащей группу эфира карбоновой к-ты в орто-положении к азогруппе; R′ — остаток азосоставляющей, содержащей оксигруппу в орто-положении к азогруппе, преимущественно остаток 2-окси-3-нафтойной к-ты (I). Получаемые продукты являются пигментами, пригодными для окраски поливинильных материалов (путем вальцевания), для пигментной печати на текстильных волокнах, бумаге и тканях из стеклянных волокон (с применением связующих материалов, смол и эмульсий). При применении в тонкодисперсной форме они пригодны для крашения прядильных масс (искусств. шелка, вискозы, простых и сложных эфиров целлюлозы, суперполиамидов и суперполиуретанов), а также для окраски лаков, р-ров и продуктов из ацетилцеллюлозы, нитроцеллюлозы, природных и искусств. смол, цветных карандашей, косметич. препаратов и слоистых пластиков. Для перевода полученных продуктов в тонкодисперсное состояние их подвергают обработке на вальцах или разминающих аппаратах. Получаемые окраски обладают очень хорошими прочностями к свету, миграции, р-рителям и нагреванию при высокой т-ре. Смесь 30,2 ч. метилового эфира антраниловой к-ты

(IIa; к-та — II) в 300 ч. воды и 58 ч. 30%-ной HCl размешивают ~ 30 мин., прибавлением льда охлаждают до 0° и диазотируют приливанием 50 объемн. ч. 4 н. $NaNO_2$ при 0—5° ниже уровня жидкости, размешивают 30 мин., фильтруют диазораствор и при 0—10° приливают к профильтрованному р-ру 37,6 ч. I в 500 ч. воды, 28 ч. 30%-ного р-ра NaOH и 40 ч. соды, размешивают до окончания азосочетания, осадок красителя отфильтровывают, промывают водой, а затем размешивают в 1500 ч. холодной воды и подкисляют ~ 58 ч. 30%-ной HCl до кислой р-ции на конго, размешивают ~ 3 часа при 20°, отфильтровывают, промывают водой и сушат моноазокраситель IIa → I. К смеси 70 ч. этого красителя в 500 ч. $C_6H_5Cl$ прибавляют 20 ч. $SOCl_2$ и нагревают 2,5 часа при умеренном кипении, по охлаждении отфильтровывают, промывают холодным $C_6H_5Cl$ и сушат в вакууме при 70—80° полученный хлорангидрид красителя, т. пл. 205—206°. К смеси 73,7 ч. этого хлорангидрида, 2000 ч. $C_6H_5Cl$ и 20 ч. пиридина прибавляют 10,8 ч. *n*-фенилендиамина (III) и кипятят ~ 24 часа, по окончании конденсации отфильтровывают и промывают теплым $C_6H_5Cl$ и горячим спиртом пигмент, трудно или нерастворимый в обычных р-рителях и при вальцевании полихлорвинильных листов, окрашивающий их в интенсивный красно-коричневый цвет с хорошими прочностями к миграции и свету. Приведены примеры получения аналогичных пигментов путем перевода карбоновой к-ты моноазокрасителя в хлорангидрид и конденсации 2 молей полученного хлорангидрида с 1 молем диамина (указано строение исходного моноазокрасителя, т. пл. хлорангидрида в °С, диамин и цвет пигмента): IIa → I, —, 3,3′-дихлор-4,4′-диаминодифенил (IV), красный; метиловый эфир 5-хлор-2-аминобензойной к-ты (V) → I, 227—228, IV, красно-оранжевый; V → I, —, 3,3′-диметил-4,4′-диаминодифенил (VI), коричневый; метиловый эфир 3,5-дихлор-2-аминобензойной к-ты (VII) → I, 210—211, бензидин (VIII), красно-оранжевый; IIa → 1-(2′-хлорфенил)-5-пиразолон-3-карбоновая к-та, 208—209, VIII, зеленовато-желтый. Указаны также следующие пигменты (приведено строение исходного красителя, диамин окраска, получаемая при вальцевании пигмента с поливинилхлоридом): IIa → I, VI, коричневато-красный; IIa → I,1,5-диаминонафталин (IX), коричневато-оранжевый; этиловый эфир II (IIб) → I, III, желтовато-красный; IIб → I, VI, коричневатый, бордо-красный; IIб → I, IV, ало-красный; IIб → I, IX, красновато-оранжевый; V → I, VIII, желтоватый ало-красный; V → I, III желтовато-красный; V → I, IX, синевато-красный; V → I, дианизидин (X), коричневато-красный; метиловый эфир 4-хлор-2-аминобензойной к-ты (XI) → I, VIII, яркий ало-красный; XI → I, VI, коричневый; V → I, IV, желтовато-красный; VII → I, III, желтоватый ало-красный; VII → I, IX, желтовато-коричневый; этиловый эфир 2-нафтиламин-3-карбоновой к-ты → I, VI, коричневатый бордо-красный; IIa → 1-фенил-5-пиразолон-3-карбоновая к-та, VIII, красновато-желтый; IIa → 1-(2′-хлорфенил)-5-пиразолон-3-карбоновая к-та, VI, красновато-желтый; IIб → 1-фенил-3-метил-5-пиразолон-4′-карбоновая к-та, (XII), III, желтый; IIб → XII, IV, оранжево-желтый; IIб → XII, IX, зеленовато-желтый; V → XII, VIII, желтый, V → XII, VI, желтый; V → XII, IV, желтый; XI → XII, IV, зеленовато-желтый; VII → XII, VIII, желтый; *н*-бутиловый эфир II → XII, IV, желтый; IIa → I, ди-(*n*-аминобензолсульфонил)-имид, рубиново-красный; IIa → I, 1,3-диамино-4,6-диметилбензол, ало-красный; IIa → I, *м*-фенилендиамин, оранжевый; IIa → I, 1,4-диамино-2,5-дихлорбензол, ало-красный; IIa → I, 1,4-диамино-2,5-диэтоксибензол, желтовато-коричневый; IIa → I, 1,6-ди-(*n*-аминобензоиламино)-гексан, желтоватый ало-красный; IIa → I, 3,3′-диметокси-4,-4′-диамино-6,6′диметилазобензол, красновато-коричневый; IIa → I, 4,11-диаминофлуорантен, синевато-красный; IIa → I, 3,6,3′,6′-тетрахлор-4,4′-диаминодифенилметан, желтовато-оранжевый; IIa → → I, 2,2′-дихлор-4,4′-диаминодифенилметан, красный; IIa → I, 3,8-диаминопирен, коричневый; IIa → I, 4,4′-диаминоазобензол, ало-красный; IIa → I, 4,4′-диаминодифенилмочевина, ало-красный; IIa → I, 4,4′-диаминодифенилсульфон, ало-красный; IIa → I, 2,8-диаминохризен, желтовато-коричневый; IIa → I, 4′-аминофениловый эфир 4-аминобензойной к-ты, красновато-оранжевый; фениловый эфир II (IIв) → I, VIII, ало-красный IIв → I, IV, ало-красный; IIв → I, III, коричневый IIa → 2-оксикарбазол-3-карбоновая к-та (XIII), VIII коричневый; IIa → XIII, 2,4-диаминотолуол, коричневый; IIa → 5′-оксибензо-(1′,2′,2,3)-карбазол-4′-карбоновая к-та (XIV), VIII, бордо-красный; IIa → XIV, III, бордо-красный; IIa → 3-оксидифениленоксид-2-карбоновая к-та (XV), IV, коричневый; IIa → XV, 4,4′-диаминодифениловый эфир, коричневый; IIa → 3-ацетоацетиламино-4-хлорбензойная к-та (XVI), IV, желтый; IIa → → XVI, III, желтый; этиловый эфир 2-нафтиламин-3-карбоновой к-ты → I, IV, красный; IIa → I, VIII, красный.

В. Уфимцев

**33500 П. Получение азопигментов. Струве, Ридингер** (Azo pigment production. Struve William S., Reidinger Albert D.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2744027, 1.05.56

Нерастворимые красные пигменты получают смешением или совместным осаждением 5—75% азокрасителя 2-хлор-4-аминоанизол-5-сульфокислота (I) → 3-окси-2-нафтойная к-та (II) и 95—25% азокрасителя 2-хлор-4-аминотолуол-5-сульфокислота (III) → II (с последующим превращением в соответствующий металлич. лак), а также их металлич. солей или лаков или исходных компонент для их получения. Оптимальные результаты получаются при применении 15—25% I → II и 85—75% III → II. В качестве лакообразующих металлов применяются Ca или Mn. Получаемые азопигменты не обесцвечиваются в маслах, обладают повышенной красящей способностью и высокой устойчивостью к действию р-рителей и света. 16,6 ч. III и 5,9 ч. I растворяют в ~ 600 ч. теплой воды и 4,2 ч. NaOH, охлаждают до 0°, прибавляют р-р 7 ч. $NaNO_2$ в 25 ч. воды, а затем 10,6 ч. 100%-ной HCl (к-ты). 20 ч. II растворяют в 180 ч. теплой воды и 8 ч. NaOH, прибавляют 8 ч. соды, охлаждают до 15° и в течение ~ 30 мин. приливают полученную выше диазосуспензию к р-ру II, нагревают до 60° и отфильтровывают Na-соль азокрасителя, которую суспендируют в ~ 4000 ч. воды, прибавляют р-р Na-соли смоляной к-ты в горячей воде, а затем р-р 30 ч. $CaCl_2$ в 150 ч. воды, кипятят 10 мин. и отфильтровывают Ca-лак пигмента, более интенсивный, чем аналогичный лак I → II. Приведены еще 4 примера получения аналогичных азопигментов.

В. Уфимцев

**33501 П. Антрахиноновые красители и промежуточные продукты. Бер** (Anthraquinone dyes and intermediates. Baer Donald R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2749354, 5.06.56

Антрахиноновые красители общей ф-лы (I) (R — 3-метоксипропил, 3-этоксипропил, 2-метоксиэтил или

O NH₂ O — NR I — O OH O

2-этоксиэтил) получают конденсацией 1-амино-4-оксиантрахинон-2,3-дикарбоновой к-ты (II) или ее ангидрида с соответствующими оксиалкиламинами. I являются светопрочными интенсивными фиолетовыми до синих красителями для полиэфирных волокон

(напр., для дакрона), а также при превращении в четвертичные аммониевые соли — для крашения акрилонитрильных волокон (напр., для орлона). При смешении I с известными зеленовато-синими красителями получают смеси, пригодные для получения темно-синих и настоящих синих тонов. 2 ч. ангидрида **II** и 1 ч. 3-метоксипропиламина в 6 ч. $C_6H_5NO_2$ нагревают 2 часа при 120°, по охлаждении до 25° прибавляют 16 ч. $CH_3OH$, осадок отфильтровывают и промывают 6 ч. $CH_3OH$, получают нерастворимый в воде **I** (R — $CH_2CH_2CH_2OCH_3$), окрашивающий полиэфирные волокна в сине-фиолетовый цвет. В. Уфимцев

**33502 П. Кубовые красители и их получение** (Colorants de cuve et leur préparation) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Франц. пат. 1110692, 15.02.56

Кубовые красители получают конденсацией бензтиазолкарбоновых к-т с 3,4-фталил-2-аминоакридоном (I). Эти красители окрашивают растительные волокна в синий цвет с очень хорошими прочностями к свету и погоде и не корродируют волокна. К суспензии 34 *кг* **I** в 300 *кг* $C_6H_4Cl_2$ при 130—150° прибавляют р-р 30 *кг* хлорангидрида 2-фенилбензтиазол-6-карбоновой к-ты, нагревают до 200° и кипятят ~ 6 час., по охлаждении отфильтровывают и промывают краситель, окрашивающий из фиолетового куба в синий цвет. 22 *кг* бензтиазол-6-карбоновой к-ты обработкой $SOCl_2$ превращают в хлорангидрид и конденсируют с 34 *кг* **I**, получают краситель, окрашивающий из фиолетово-красного куба в синий цвет. Аналогичные красители получают с применением для конденсации 2-метил-, 2-дифенил- или 2-фурилбензтиазол-6-карбоновых к-т. В. Уфимцев

**33503 П. Способ получения цианиновых красителей. Ринтелен, Ристер** (Verfahren zur Herstellung von Cyaninfarbstoffen. Rintelen Harald v., Riester Oskar) [Agfa A.-G., für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 947185, 9.08.56

Цианиновые красители (К) общей ф-лы $R^1(R^2)N—C(SR^3)=(CR^4—CR^5=)_nC(B)A$ ($R^1$ и $R^2$—алкил, арил, аралкил или часть циклич. системы; $R^3$ — алкил, арил, или аралкил; $R^4$ и $R^5$ — H, алкил, арил или аралкил; *n* = 0, 1, 2 или 3; A и B — составные части 5- или 6-членного кольца или две незамкнутые в кольцо группы, из которых по крайней мере одна обладает отрицательным характером, напр., CO, CS, CN и т. п.) получают р-цией соединений общей ф-лы $[R^1(R^2)N—\overset{+}{C}(SR^3)(SR^4)]X^-$ [X — анион, напр., $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$, $NO_3^-$, $CH_3SO^-_4$, $SCN^-$; $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$ — алкил, арил, аралкил (одинаковые или разные) или $R^1$ и $R^2$ — часть циклич. системы], с в-вами, содержащими реакционные метильные или метиленовые группы. Красители пригодны в качестве сенсибилизаторов для галоидсеребряных эмульсий, фильтровых красителей, а также в качестве промежуточных продуктов синтеза родацианинов. 26,4 *г* метилового эфира N-тетраметилендитиокарбаминовой к-ты и 21 *г* диметилсульфата нагревают 15 мин. при 100°, по охлаждении приливают 30 *мл* 25%-ного р-ра $NaClO_4$ и отфильтровывают перхлорат диметилмеркапто-N-тетраметиленаминокарбения (I), т. пл. 145°. К р-ру 2,7 *г* **I** и 1,4 *г* N-этилроданина в 15 *мл* пиридина прибавляют 1,5 *мл* $N(C_2H_5)_3$, конденсируют 3 часа при 45° (или без пиридина 15 мин. при 70°) и разб. $CH_3OH$ (3 : 1) осаждают К, т. пл. 118°, $\lambda_{макс}$ (в бзл.) 418 *мμ*, максимум сенсибилизации (МС) 453 *мμ*. К р-ру 2,7 *г* **I** и 1,8 *г* N-этил-5-этилиденроданина в 20 *мл* пиридина прибавляют 1,5 *мл* $N(C_2H_5)_3$, конденсируют 4 часа при 45° и разб. $CH_3OH$ (3 : 1) осаждают К, т. пл. 142°, $\lambda_{макс}$ (в $CH_3OH$) 496 *мμ*, МС 552 *мμ*. 5 *г* метилового эфира N-диметилдитиокарбаминовой к-ты и 3,6 *мл* диметилсульфата нагревают 2 часа при 25° и 15 мин. при 50°, получают плав, содержащий метилсульфат диметилмеркапто-N-диметиламинокарбения; плав вместе с 7 *г* N-этил-5-этилиденроданина и 4,5 *мл* $N(C_2H_5)_3$ в 25 *мл* пиридина конденсируют 3 часа при 45° и прибавлением $CH_3OH$ выделяют К, т. пл. 165°, $\lambda_{макс}$ (в бзл.) 463 *мμ*, МС 548 *мμ*. 4 *г* метилового эфира N-метил-N-фенилдитиокарбаминовой к-ты и 3,8 *г* метилового эфира *п*-толуолсульфокислоты нагревают 1 час при 100°, плав вместе с 2,8 *г* N-этилроданина, 25 *мл* пиридина и 3 *мл* $N(C_2H_5)_3$ конденсируют 5 час. при 45° и прибавлением разб. $CH_3OH$ (3 : 1) выделяют краситель, т. пл. 109°, $\lambda_{макс}$ (в бзл.) 403 *мμ*, МС 455 *мμ*. Смесь 5,5 *г* **I**, 3 *г* N-этилоксазолидон-4-тиона-2, 15 *мл* пиридина и 3 *мл* $N(C_2H_5)_3$ конденсируют 5 час. при 45° и прибавлением разб. $CH_3OH$ (2 : 1) выделяют К, т. пл. 107°, МС 417 *мμ*. 3,5 *г* метилового эфира пентаметилендитиокарбаминовой к-ты и 2,6 *мл* диметилсульфата нагревают 30 мин. при 80°, плав вместе с 2,6 *г* N-этил-5-этилиденроданина, 20 *мл* пиридина и 3 *мл* $N(C_2H_5)_3$ конденсируют 4 часа при 45° и осаждают водой К, т. пл. 107° (из $CH_3OH$), $\lambda_{макс}$ (в $CH_3OH$) 498 *мμ*, МС 556 *мμ*. Смесь 2,75 *г* **I**, 1,75 *г* 1-фенил-3-метилпиразолон-5, 10 *мл* пиридина и 1,5 *мл* $N(C_2H_5)_3$ конденсируют 3 часа при 45° и осаждают водой К, т. пл. 155°. Смесь 2,75 *г* **I**, 10 *мл* пиридина, 1 *г* $CNCH_2COOCH_3$ и 1,5 *мл* $N(C_2H_5)_3$ конденсируют 4 часа при 45° и осаждают водой К, т. пл. 111°. 16 *г* метилового эфира N-тетраметилендитиокарбаминовой к-ты и 10 *г* диметилсульфата нагревают 15 мин. при 100°, к плаву прибавляют 15 *г* 5-изопропилиден-N-этилроданина и при 70° постепенно прибавляют 15 *мл* $N(C_2H_5)_3$, нагревают 30 мин. при 70°, по охлаждении плав обрабатывают ~ 100 *мл* кипящего $C_6H_6$ и отделяют нерастворимый осадок, по охлаждении выкристаллизовывают К, т. пл. 125—127°, $\gamma_{макс}$ (в $CH_3OH$) 484 *мμ*, МС 538 *мμ*. В. Уфимцев

**33504 П. Способ получения производных 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты. Аккерман** [Ciba Ltd]. Японск. пат. 6142, 25.09.54

Производные 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты общей ф-лы (I) (R — H, алкил, оксиалкил, диалкиламиноалкилен или остаток гетероциклич. амина;

R′, R″ и R‴ — аминогруппа, остаток первичного или вторичного амина с ⩾ 2 атомами C, оксиалкил, диоксиалкил или остаток гетероциклич. амина с > 1 гетероатомом в кольце) получают р-цией 2 молей хлористого цианура (II) или бромистого цианура а) с 1 молем 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты (**III**) или ее растворимой в воде соли, б) с 1—4 молями алкиламина, диалкиламина, оксиалкиламина, *бис*-(оксиалкил)-амина, N′,N′-диалкилалкиленамина или гетероциклич. амина, в) с 0—3 молями $NH_3$, первичного или вторичного амина; причем общее кол-во в-в, указанных в (б) и (в) составляет 4 моля. В частности, патентуются **I**, у которых R и R‴ — $NHC_2H_5$, а R′ и R″ — одновременно фениламино- или *о*-хлорфениламиногруппа. 72,7 ч. $Na_2$-соли 4,4′-*бис*-(2-этиламино-4-хлортриазил-1,3,5-амино-6)- стильбен-2,2′-дисульфокислоты, полученной из 2 молей **II** и 1 моля **III**, растворяют в 700 ч. воды и при 35—40° при перемешивании прибавляют 51 ч. *о*-хлоранилина, нагревают 2 часа до 80° и перемешивают 8 час. при 80—90° прибавлением конц. р-ра соды, поддерживая щел. р-цию, охлаждают до 15—20°, прибавлением NaCl высаливают, отфильтровывают и промывают р-ром NaCl 101 ч. $Na_2$-соли 4,4′-*бис*-[2-этиламино-4-(*о*-хлорфениламино)-триазил-1, 3, 5-амино-6]-стильбен-2, 2′-дисульфокислоты

(IV). 9 ч. 2,4-ди-(моноэтиламино)-6-хлортриазина, полученного из 1 моля II и 2 молей $NH_2C_2H_5$ в безводн. $CH_3OH$, и 1 ч. лаурилового спирта суспендируют в 150 ч. воды, прибавляют водн. р-р 9,2 ч. **III**, нейтрализованный NaOH, нагревают до 80° и размешивают 10 час. при 85—90°, нейтрализуя образующуюся HCl прибавлением р-ра 2,6 ч. соды в 29 ч. воды, высаливают NaCl, охлаждают, фильтруют и промывают р-ром NaCl, получают $Na_2$-соль 4,4′-*бис*-[2,4-ди-(моноэтиламино)-триазил-1,3,5-амино-6]-стильбен-2,2′-дисульфокислоты. I пригодны в качестве оптически отбеливающих средств для текстильных волокон, бумаги, мыла и других изделий. Приведены примеры отбеливания некрашенной шерсти в ванне, содержащей 0,05 *г* **IV** и 1,25 *г* HCOOH, при модуле ванны 1 : 40 в течение 30 мин. при 40—45°, после чего шерсть промывают и сушат, и приготовления стирального порошка следующего состава (в %): мыла 33,3, кальцинированной соды 11, Na-пирофосфата 14, Na-пербората 7, Mg-силиката 3, **IV** 0,04 и воды 31,66. С. Петрова

**См. также:** Физ. св-ва аминоазокрасителей 32316. Оксазоловые цианиновые и мероцианиновые 32512. Цианиновые, синтез 32519

## ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

33505. **Актуальные теоретические вопросы изучения лекарственных препаратов. Сообщение I. Надор** (Aktuelle theoretische Fragen der Arzneimittelforschung (I. Mitt.). Nádor K.), Pharmaz. Ind., 1956, 18, № 11, 515—519 (нем.)

В статье обсуждаются вопросы нахождения зависимости между хим. строением и фармакологич. действием. О. Магидсон

33506. **Применение УФ-облучения в фармацевтической и пищевой промышленности. Заутер** (Anwendungsmöglichkeiten der UV-Strahlung in der pharmazeutischen und Nahrungsmittel — Industrie. Sauter E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 5, 354—362 (нем.)

Обобщение теоретич. и практич. работ в области УФ-облучения в целях стерилизации. Наиболее существенная длина волны 265 *мμ* (для *Bacterium coli* 254 *мμ*). Поэтому УФ-лампы должны испускать лучи с длиной волн 240—300 *мμ*. Наиболее подходящими для этой цели являются ртутные лампы низкого давления. На основе выполненных экспериментов изложены принципы проектирования установок УФ и применения их в фармацевтич. (пенициллин, стрептомицин, кетгут) и пищевой пром-сти. Г. Шураев

33507. **Об упаковке фармацевтических продуктов и химикатов в пластмассовую бумагу. Шох, Кеттенбах** (Über das Verpacken von Chemikalien und Pharmazeutika in kunststoffbeschichteten Papieren. Schoch Walter, Kettenbach Fritz), Pharmaz., Ind., 1956, 18, № 11a, 497—500 (нем.)

Описано применение пластмассовой бумаги (**I**) для упаковки и ее преимущества. **I** готовят покрытием бумаги под давлением пленкой из полиэтилена, поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, стирол-бутадиена, эфиров акриловой к-ты. **I** непроницаема для воды и водяного пара, обладает низким весом и низкой стоимостью. I годится для массовых и отдельных упаковок, в частности для упаковки каждой таблетки отдельно. Л. Михельсон

33508. **Новое в американской технике упаковки. Штёкхерт** (Neues aus der amerikanischen Verpackungstechnik. Stoeckhert K.), Pharmaz. Ind., 1956, 18, № 11a, 504—506 (нем.)

О различных видах упаковок: стеклянной, бумажной, из целлофана и пластмассы, а также в виде аэрозолей; о затворах и разных особенностях, связанных с упаковкой, в частности, медикаментов. Л. Михельсон

33509. **Новые достижения в области упаковки в виде аэрозолей. Генцш** (Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Aerosol-Packungen. Genzsch Erwin O.), Pharmaz. Ind., 1956, 18, № 11a, 500—503 (нем.)

О значении аэрозолей (I), в частности, терапевтич. практике. О ряде продуктов, применяемых в виде I в США и об аппаратуре для наполнения I под давлением. В 1955 г. в Европе в целом было произведено от 20 800 000 до 24 420 000 млн. упаковок I, в США 25 млн. упаковок. Л. Михельсон

33510. **К замене сульфида натрия тиоацетамидом (ТАА) при исследовании лекарственных препаратов. Хейссерман, Фриц** (Zum Ersatz des Natriumsulfids durch Thioacetamid (TAA) bei der Arzneimitteluntersuchung. Häusserman Helmut, Fritz Elisabeth), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 11, 663—672 (нем.)

Ввиду нестойкости обычно применяемого для определения тяжелых металлов р-ра $Na_2S$, проведено сравнительное изучение с 2%-ным р-ром ТАА. Выяснено, что ТАА может заменить $Na_2S$ при определении металлов группы As в солянокислой среде, а остальные — в аммиачной. В уксуснокислой — результаты неудовлетворительны. Чувствительность ТАА для отдельных металлов такая же, как и для $Na_2S$. ТАА как в р-рах, так и в чистом виде длительно не изменяется. Образуемые им сульфиды металлов медленно выпадают, поэтому имеют лучшую кристаллич. форму и легче отфильтровываются. О. Магидсон

33511. **Метод контроля процесса производства анальгина. Коен** (Метод за контрол на технологичния процес на аналгина. Коен В.), Фармация (София), 1955, 5, № 5, 23—27 (болг.)

33512. **Синтетические слабительные средства. Фергусон** (Synthetic laxative drugs. Ferguson N. M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 9, 650—653 (англ.)

Приведены результаты изучения слабительного действия нескольких синтетич. полиоксиантрахиноновых глюкозидов и их аглюконов. Их действие сравнивали с действием стандартного порошка сенны. Прибавлением смеси очень малых кол-в KOH с $Mg(OH)_2$ можно сильно повысить слабительное действие некоторых синтетич. глюкозидов. Л. Михельсон

33513. **Колориметрический аглютинационный метод определения дубильных веществ (в лекарственных средствах). Гштирнер, Бопп, Хопман** (Über eine kolorimetrische Agglutinationsmethode zur Bestimmung von Gerbstoffen. Gstirner F., Bopp A., Hopmann H.), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 4, 188—196 (нем.)

Ввиду несовершенства определения дубильных в-в (ДВ) в лекарственных формах с помощью хромированного кожного порошка описан метод определения ДВ колориметрированием суммы окрашенных соединений ДВ и не ДВ (фенолов и т. п.) с фосфорновольфрамовой к-той, осаждением ДВ суспензией красных кровяных шариков (ККШ) в изотонич. р-ре крови (после дефибрирования крови и удаления сыворотки) и колориметрированием не ДВ в р-ре после отделения ККШ. Таннин, не являясь однородным ДВ, не может служить надежным стандартом; в качестве последнего **авторы предлагают акакатехин**, т. пл. 194°, легко растворимый в этилацетате, ацетоне, метаноле, спирте и воде при 40°, трудно в холодной воде и эфире и не-

растворимый в $CHCl_3$ и $C_6H_6$; пентаацетат акакатехина, т. пл. 158—160°. Подробно описана методика, позволяющая определять истинные и терапевтич. активные ДВ. Ю. Вендельштейн

33514. **О составе алкалоидов в корне белладонны различного происхождения. Фокас, Штейнеггер** (Über die Alkaloidzusammensetzung von Radix Belladonnae verschiedener Herkunft. Phokas G., Steinegger E.), Pharmazie, 1956, **11**, № 10, 652—653 (нем.)

При хроматографич. исследовании алкалоидов в корне белладонны различного происхождения (из Болгарии, Греции, Югославии, Кашмира и Швейцарии) найдено, что во всех образцах главным алкалоидом является гиосциамин и побочными — апотропин, скополамин, белладоннин, кускгигрин (I) и хелларадин (II). Образцы из Греции и особенно из Кашмира отличаются повышенным содержанием I и II. А. Травин

33515. **Опыты по использованию отходов опиума при производстве морфия. Камедулски** (Опити за оползотворяване на оптадъците при производството на морфин от опиум. Камедулски В.), Фармация (София), 1955, № 4, 23—25 (болг.)

33516. **Устойчивость витаминов группы В в фармацевтических продуктах. Уокс, Норрис** (Stability of B vitamins in pharmaceutical products. Wokes F., Norris F. W.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 11, 895—905. Discuss., 905—906 (англ.)

При хранении в течение 3—8 лет при т-рах $\sim$ 20 и 37° и изоляции от воздуха и при хранении в прохладном темном и сухом месте активность витамина $B_1$, рибофлавина, никотиновой к-ты, витамина $B_6$, пантотеновой к-ты, биотина, фолевой к-ты и витамина $B_{12}$ в сухих витаминных концентратах и поливитаминных препаратах уменьшается на протяжении длительного времени лишь в незначительной степени. А. Травин

33517. **Пенициллин и его новые лекарственные формы. Господинова** (Пеницилинът и неговите нови лекарствени форми. Господинова В.), Природа (София), 1955, **4**, № 4, 37—41 (болг.)

33518. **Определение антибиотиков, содержащихся в мазях, приготовленных на силиконовой основе. Казадио, Тимбаль** (Sul dosaggio degli antibiotici contenuti in pomate a base di siliconi. Casadio S., Timbal M. T.), Boll. chim. farmac., 1956, **95**, № 10, 419—421. Discuss., 421—423 (итал.)

Химические, колориметрич. и спектрофотометрич. методы дали такие же удовлетворительные результаты, как и микробиологич. анализы антибиотиков, содержащихся в силиконовых мазях, в случае применения в качестве р-рителей петр. эфира или трихлорэтилена вместо этилового эфира. Петр. эфир дает лучшие результаты, чем трихлорэтилен. Только антибиотик неомицин не удалось извлечь количественно даже с помощью петр. эфира. Йодометрич. метод определения бензилпенициллина во всех типах мазей не дает удовлетворительных результатов. Помимо вышеупомянутых, микробиологич. способ колич. определения в мазях проверен для следующих антибиотиков: дигидрострептомицин сульфат, стрептомицин сульфат, тетрациклин хлоргидрат, хлорамфеникол, бацитрацин. Определения их производили в силиконовой и вазелиновой мазях. Л. Михельсон

33519. **Исследование местного лекарственного сырья** *Saraca Indica*. **Часть III. Ачари, Лал** (Investigation on indigenous drugs. *Saraca Indica*. Part III. Achari G., Lal S. V.), Indian Pharmacist., 1955, **10**, № 9, 248—252 (англ.)

Экстракцией петр. эфиром коры *Saraca Indica* выделено белое аморфное в-во, плавящееся при 79° и разлагающееся при 130°. В-во не содержит галоида, S, P и N. При сожжении обнаружено C 74,75%, H 10,75% и $O_2$ (по разности) — 14,50%. Из эфирного экстракта коры выделено в-во, плавящееся при 105° и разлагающееся при 180°. Оно показывает р-ции стеринового кольца. Содержит C 70,23%, H 4,27% и $O_2$ 25,50%. Л. Гольдберг

33520. **О приготовлении препарата тусирол. Христов** (Относно приготвянето на препарата Tussirol. Христов К.), Фармация, 1955, **5**, № 1, 37—40 (болг.)

В состав препарата входит экстракт *Herba Thymi serpylli*, эфедрин, этилморфин и сироп. К. Т.

33521. **Изучение устойчивости лекарственных препаратов. 10. Обесцвечивание инъекционных растворов морфина автоклавированием. Мерх** (Studier over laegemidlers holdbarhed. 10. Undersøgelser over misfarvningen af morfininjektionsvaeske ved autoklavering. Morch Jørgen), Dansk tidsskr. farmaci, 1956, Suppl. № 2, 212—222 (датск.; рез. англ.)

Инъекционный р-р морфина по добавлении 1% 0,1 н. HCl можно автоклавировать и появляющаяся окраска составляет лишь 50% окраски, получаемой при применении метода Датской Фармакопеи 1948 (100° в течение 1 часа). Дальнейшее большое уменьшение окраски получают прибавлением 0,01% двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты, но еще не выяснено является ли эта добавка благоприятной при хранении в течение длительного времени. Сообщение 9 см. РЖХим, 1957, 67322. Л. Михельсон

33522. **Применение поверхностноактивных веществ в фармацевтических препаратах. I. Влияние Твин 20 на противогрибковую активность эфиров *n*-оксибензойной кислоты в растворимых препаратах (I). Аоки, Камата, Йосиока, Мацудзаки** (Aokn Masaru, Kamata Akira, Yoshioka Issei, Matsuzaki Toichiro), Якугаку дасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 8, 939—943 (японск.; рез. англ.)

Наблюдаются случаи, когда добавление противогрибковых средств к препаратам, содержащим неионные поверхностноактивные в-ва, не предотвращает появления плесени. Для выяснения причин этого явления изучено влияние Твин 20 (I) на растворимость эфиров (метилового, этилового, пропилового и бутилового) *n*-оксибензойной к-ты (II) и их действие против *Aspergillus niger;* при этом учитывалось соотношение между гидрофильно-липофильными свойствами II и способностью I к мицеллообразованию. Найдено, что I улучшает растворимость II, но при этом противогрибковое действие последних уменьшается. Отношение между растворимостью и активной конц-ней для каждого II почти постоянно и падает с уменьшением числа атомов C в эфирном радикале. В. Травин

33523. **Стерилизация, стабильность и токсичность инъекционных растворов конго красного. Сомерс, Уиттет** (The sterilisation, stability and toxicity of Congo red injections. Somers G. F., Whittet T. D.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 12, 1019—1025. Discuss., 1025—1026 (англ.)

Раствор конго красного (I) готовили растворением красителя в воде для инъекций при нагревании и фильтровали через стеклянный пористый фильтр. Р-ры подвергались испытанию на стерильность, стойкость при хранении и токсичность; исследовалось влияние автоклавирования, обработки паром, фильтрации, длительного воздействия воздуха, различных pH. Установлено, что р-ры I можно автоклавировать, обрабатывать паром или фильтровать через непроницаемый для бактерий фильтр. Р-ры стойки $\sim$ 20° в течение $\geqslant$ 7 месяцев; хранение в холодильнике не рекомендуется. Важное значение имеет pH р-ра. Кислые р-ры обладают опасной токсичностью, и авторы рекомендуют более щел. предел, чем pH 7, как указано в Фармакопее

США. Прибавление NaCl повышает токсичность р-ров, которые становятся нестойкими. Нельзя инъецировать р-р I, если он не светлый и не прозрачный. Все три р-ра, подвергавшиеся изучению, обладали пирогенностью в пределах, допускаемых Британским фармацевтич. кодексом 1954 г. Л. Михельсон

33524. **Устойчивость витамина $D_2$ (кальциферола) в водных растворах. Фукс, Вихтль** (Die Haltbarkeit von Vitamin $D_2$ (Calciferol) in wäßrigen Lösungen. Fuchs L., Wichtl M.), Pharmazie, 1956, **11**, № 10, 624—628 (нем.)

Водные р-ры, содержащие 0,25% витамина $D_2$ (I), 5% Твин 20 (II), Твин 40, Твин 60 или Твин 80 и 6,25% спирта и сохраняемых без доступа света при 18—22° и 4°, исследовались спектрофотометрически с интервалами в 1 месяц. Через полгода содержание I уменьшилось во всех препаратах на 50—70%. Наиболее устойчивыми оказались р-ры, содержащие II. А. Травин

33525. **Изучение стабильности витамина $B_{12}$ в инъекционных растворах комплекса В. Блиц, Эйген, Гансберг** (Studies relating to the stability of vitamin $B_{12}$ in B-complex injectable solutions. Blitz Milton, Eigen Edward, Gunsberg Ephraim), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 12, 803—806 (англ.)

В продажных препаратах р-ров комплекса В для инъекций витамин $B_{12}$ (I) оказывается нестабильным, вследствие разрушающего влияния на I тиамина (II) и никотинамида (III), особенно в препаратах, содержащих 25 или 90 *мг* II и соответственно 100 или 90 *мг* III, когда практически весь I разрушается по прошествии 3 месяцев хранения при $\sim$20°. А. Труфанов

33526. **Изучение причин увлажнения некоторых порошкообразных рецептурных смесей, содержащих пирамидон и аспирин. Колушева, Морозова** (Проучване причините за овлажняване на някои прахообразни рецептурни смеси съдържащи пирамидон и аспирин. Колушева А., Морозова А.), Фармация (София), 1955, № 3, 20—26 (болг.)

33527. **Изучение структурно-механических свойств мазеобразных продуктов, употребляемых в медицинской практике. Сообщение I. Определение эффективной вязкости. Кутумова Е. Н.**, Аптеч. дело, 1956, 5, № 6, 11—15

Для определения эффективной вязкости (ЭВ) некоторых материалов, употребляемых в составе основы для мазей, пользовались автоматич. капиллярным вискозиметром типа АКВ-2, применяемым для консистентных смазок в нефтяной пром-сти (см. ГОСТ 7163, группа Б 39). Этим методом исследованы вязкостные свойства ряда серий свиного сала очищенного, вазелинов медицинских натурального и искусственного, ланолинов безводного и водного. Исследования проводились при 5, 20 и 37°. Товарные образцы сала свиного по вязкости отличаются друг от друга при 20° в 1,9—2,75 раза, а при 37° — в 1,5—165,9 раза. Вязкость вазелина медицинского может определяться по ГОСТ 3582-52 только в расплавленном состоянии при 0°. ЭВ ланолинов безводного и водного превосходит, особенно при 37°, ЭВ сала свиного и вазелина в 10 и более раз, достигая при 20° 502,2 и 724,5 *пуаз*, а при 37° 30,2 и 22,9 *пуаз*. Определялась также ЭВ сплавов персикового масла с маслом какао, приближающаяся к ЭВ свиного сала. Л. Михельсон

33528. **Эмульгатор для лечебных эмульсий и мазей. Угрюмов П. С.**, Мед. пром-сть СССР, 1956, № 4, 15—18

Предлагаемый автором эмульгатор (I) представляет собой 15%-ный р-р Na-солей сернокислых эфиров высокомолекулярных спиртов (II) в таких же II. Главный компонент I для медицинских эмульсионных мазей состоит из цетилсульфата Na и октадецилсульфата Na; алкильный радикал может быть и другим, но с числом атомов С от 16 до 18. Этот компонент получают р-цией сульфатирующих агентов с II и последующей нейтр-цией кислых эфиров NaOH. Второй компонент I берется в 7-кратном кол-ве по отношению к первому. Это II с числом С от 16 до 18. II получают из кашалотового жира, спермацета и синтетич. путем: окислением парафинов и гидрированием образовавшихся жирных к-т или эфиров. Для получения эмульсии (Э) I расплавляют при 70° и прибавляют необходимое кол-во воды, предварительно нагретой до 70°. После размешивания и охлаждения получают гомог. мазь почти без запаха. Для предохранения от высыхания и образования на поверхности твердой корки к Э добавляют глицерин. Э консервируют нипагином, тимолом, салициловой к-той и др. в конц-ии от 0,15 до 0,5%. I улучшает всасываемость Э и распределяемость лекарственных в-в. На основе I разработаны методы получения Э синтомицина, стрептоцида, тезана, омаина и ундецина. Синтомициновая Э выпускается в промышленном масштабе. В эксперим. части описано проведение этерификации, нейтр-ции, регулирования pH, определения эмульгирующей способности. Дана характеристика I (т. пл. 50—60°, pH эмульсии I с водой 6,2—6,9). Л. Михельсон

33529. **Водорастворимые основы для суппозиториев и мазей. Глузман М. Х., Дашевская Б. И., Онищев П. И., Безрук П. И.**, Мед. пром-сть СССР, 1956, № 4, 14—15

В качестве основы для медицинских свечей, мазей, пилюль, глобуль и покрытий готовых дражированных форм в медицинской практике широко используются продукты различной степени полимеризации окиси этилена. Авторами разработан метод получения и очистки полиэтиленоксидов (I) с различными т-рами плавления. Установлено, что полимеризация, осуществляемая в автоклаве в присутствии различных кол-в воды, гликоля ди- и триэтиленоксидов и катализируемая щелочью, приводит к образованию продуктов различной степени полимеризации и плавкости. Технич. продукт, содержащий щелочь, очищается ионообменной смолой — катионитом КУ-I. Полное устранение окраски достигается обработкой активированным углем. Фармакологич. испытание I показало отсутствие токсич. действия. При ректальном введении I не препятствуют всасыванию сердечных глюкозидов. Клинич. наблюдения подтвердили пригодность применения I в качестве основы для суппозиториев. Л. Михельсон

33530. **Суппозитории (Основы и оценка их качества). Благовидова Ю. А.**, Аптеч. дело, 1956, **5, № 6**, 35—42

После обзорной части, описывающей состав и свойства суппозиториев (I), требования, предъявляемые к их качеству фармакопеями, автор приводит результаты проведенного им сравнительного определения т-ры плавления масла какао (II), его сплавов с воском (III) и трех основ, полученных с з-да, следующих составов (в %): 1) парафин 8, саломас техн. 7, гидрожир 85; 2) парафин 9, саломас техн. 7, гидрожир 84; 3) парафин 18,5, II 28, гидрожир 53,5. Отмечены расхождения т-р плавления при определении по методу Ф VIII и технич. условиям для пластыря, для сплавов II с III (разница в 2—6°). При сплавах II с 5%, 5,5% и 10% III получены резкие расхождения (8—18°). Определялась также для сравнения т-ра плавления в широком капилляре, заполненном жиром и прикрепленном к термометру свободным концом вниз. За момент плавления принималось сползание жира в нижний конец капилляра. Метод рекомендуется для определения т-ры плавления готовых I. Для этой цели успешно используется и термометр Убеллоде. Для

оценки твердости сплавов II и заводских основ определялся коэф. пенетрации. Расплавленные и вылитые в формы образцы выдерживали при ~ 20° сутки и 2 суток, а перед определением ⩾ 1 часа в водяной бане при 20°. Установлено, что коэф. пенетрации увеличивается с добавлением к II 1,2 и 3% III, вследствие, видимо, образования эвтектики. Сплавы с 6,5 и 10% III имеют коэф. пенетрации, близкий к коэф. пенетрации чистого I. Определение коэф. пенетрации для заводских основ не согласуется с определением твердости их по Осминину. Л. Михельсон

33531. **Приготовление медицинских пенициллиновых свечей. Трандафилов, Кожухаров, Христов** (Приготвяне на пеницилинови свещички. Трандафилов Тр., Кожухаров П., Христов К.) Фармация (София), 1955, **5**, № 2, 32—34 (болг.)

33532. **Опыты быстрого изготовления драже с малым временем распадения. Аве, Фрёйденштейн** (Versuche zur Schnellfertigung von Dragees mit niedrigen Zerfallszeiten. Awe Walther, Freudenstein Hans-Jörg), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1956, **96**, № 43, 1020—1024 (нем.)

См. также РЖХим., 1957, 32301. А. Травин

33533. **Применение молочного порошка в качестве добавки к таблеточной массе. Аве, Гельбрехт** (Die Verwendung von Milchpulver als Zusatzstoff zu Tablettenmassen. Awe W., Gelbrecht H.), Pharmaz. Ind., 1956, **18**, № 11, 540—544 (нем.)

Обычно к таблеточной массе при ее изготовлении прибавляют тальк (I) как средство, регулирующее «текучесть», способствующее скольжению и противодействующее склеиванию. Приведены противопоказания с медицинской точки зрения к применению I для вышеуказанных целей. На основании проведенных опытов установлена пригодность нежирного молочного порошка (II) как заменителя I в качестве регулятора «текучести» и как противосклеивающего средства, однако, II не заменяет I в отношении придания скользящих свойств. Таблетки, приготовленные с II, по стойкости не отличаются от таблеток с I. Таблетки с II лучше дозируются, чем с I и отличаются бо́льшей твердостью, но благодаря этому также и более трудной распадаемостью, особенно в случае применения превышенного давления. При слишком мягкой таблеточной массе необходимо добавлять ~ 0,5% скользящего средства (стеариновую к-ту, жирно-кислую соль, как напр., стеарат магния и др.). Лишь в исключительных случаях требуется 1,5%. Л. Михельсон

33534. **Новая качественная реакция для фенилсемикарбазида и применение ее для его количественного определения. Колушева, Константинова** (Нова качествена реакция за фенилсемикарбазида и приложението ѝ за количественото му определяне. Колушева А., Константинова Е.), Фармация (София), 1955, **5**, № 5, 19—23 (болг.)

Реакция основана на образовании интенсивного красного окрашивания при взаимодействии $C_6H_5NHNHCONH_2$ с $Na_2CO_3$ в водн. р-ре. Г. К.

33535. **Статистический подход к аналитическому контролю и стандартизации таблеток. Роджерс** (Some statistical aspects of the analytical control and standardisation of tablets. Rogers A. R.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 12, 1103—1114. Discuss., 1114—1116 (англ.)

Обзор и обсуждение. Библ. 52 назв. Л. М.

33536. **Применение ионообменных смол при анализе медицинских препаратов. I, II. Количественное определение глюконата кальция. Ватанабэ** (Watanabe Hyozo), **Нихон кагаку дзассия, J. Chem. Soc.** Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 1, 1—6 (японск.)

*I*. Катионообменная смола амберлит IR-120 (Na-типа 30—50 меш.) в кол-ве 1—4 *г* помещалась в бюретку емк. 25 *мл* и через нее пропускался р-р глюконата кальция, после чего производилось промывание дистилл. водой. Фильтраты титровались 0,1 н. NaOH в присутствии фенолфталеина, 1 *мл* 0,1 н. NaOH соответствует 22,42 *мг* $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 \cdot H_2O$. Установлено соотношение между кол-вами смолы, р-ра глюконата кальция и промывными водами. Точность метода ± 1,0%. Необходимое время — 10—50 мин.

*II*. При введении в р-р глюконата Ca таких стабилизаторов как цитрат или $NH_4Cl$ получаются завышенные данные анализа. Введение $H_3BO_3$ или тиосульфата в качестве стабилизатора делает проведение анализа невозможным. Г. Кивман

33537. **О визуальном контроле ампул. Санделль** (Den visuella kontrollen vid ampullframställning. Sandell Erik), Dansk tidsskr. farmaci, 1956, Suppl. № 2, 254—266 (шведск.; рез. англ.)

Обзор исследовательских работ, проведенных в Фармацевтич. ин-те Стокгольма и посвященных вопросу зрительного контроля инъекционных р-ров в ампулах. Библ. 8 назв. Л. М.

33538. **Методика испытаний зубоврачебных восков. Реберг** (Ein Beitrag zur Frage der Prüfmethodik zahnärztlicher Wachse. Rehberg Hans-Joachim), Dtsch.-zahnärztl. Z., 1955, **10**, № 21, 1428—1436 (нем.)

Описаны результаты применения методов испытания обыкновенных восков к воскам зубоврачебным. Были произведены испытания на текучесть, пластичность, твердость, растяжение и сжатие и способность к кристаллизации. Установлено, что текучесть не является характерным признаком для зубоврачебных восков. Исследование остальных свойств восков показало, что подходящим критерием для суждения о качестве является деформация, кривые которой хорошо воспроизводимы. Измерения деформации при сжатии показали, что макс. сжатие происходит при 40—60°. Способности к кристаллизации зубоврачебные воски не обнаружили. Г. Шураев

33539. **Применение пламенной спектрофотометрии в анализе лекарственных веществ. 2. Лекарственные вещества, содержащие соли щелочных металлов. Дорш, Ролле, Косте. 3. Определение кальция. Дорш, Косте** (Application de la spectrophotométrie de flamme à l'analyse des médicaments. 2-e note: Les médicaments renfermant des sels de métaux alcalins. Dorche J., Rollet M., Costet C., M-lle. 3-e note. Le dosage du calcium. Dorche J., Costet C., Mlle), Ann. pharmac. franc., 1955, **13**, № 4, 288—297; 1956, **14**, № 11, 669—677 (франц.)

Определения кальция в облатках, суппозиториях и в гранулах, содержащих различные соли Ca и щел. металлов, показало, что определение Ca этим методом является более сложным, чем определение щел. металлов, и требует, в частности, более высокой т-ры. Сообщения 1 см. РЖХим, 1957, 45892. А. Травин

33540. **Анализ эликсира аминоуксусной кислоты титрованием в неводной среде. Миленд, Блейк** (The assay of aminoacetic acid elixir by nonaqueous titration. Meland Gordon, Blake M. I.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 10, 672—674 (англ.)

Эликсир аминоуксусной к-ты (I) определяют в $CH_3COOH$ (II), применяя в качестве титрующего р-ра 0,1 н. р-р хлорной к-ты в II. Метод сравнивается с методом N. F. X, основанным на применении формольного титрования. Обсуждаются возможные источники ошибок. Способом неводн. титрования определяется 99,10 ± 0,19% I. За 1,5 часа удается сделать 4 определения, исключая вычисления. Приводятся подробности методики. Л. Михельсон

**33541 П. Эфиры, содержащие основные радикалы** (Verfahren zur Herstellung eines neuen basischen Aethers) [Cilag Akt.-Ges.]. Швейц. пат. 297262—297267, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 39, 9196—9197 (нем.)]

Восстанавливают смесь 1-(*n*-метоксифенокси)-2-оксопропана (I) и $CH_3NH_2$, или $CH_3NO_2$, или $CH_2O$ и получают 1-(*n*-метоксифенокси)-2-метиламинопропан, т. кип. 150—152°/14 *мм*; он может быть также получен гидрированием смеси **I** и метилбензиламина в присутствии скелетного Ni в автоклаве при 70—75° и 100 *атм*, хлоргидрат, т. пл. 104—105°. Аналогично получают: 1-(*n*-метоксифенокси)-2-этиламинопропан, т. кип. 156—158°/14 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 128—129°; 1-(*о*-метилфенокси)-2-метиламинопропан, т. кип. 124—127°/14 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 101—102°, пикрат, т. пл. 135—136°, 1-(*о*-метиленокси)-2-этиламинопропан, т. кип. 130—133°/14 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 136—137°; 1-(3′,5′-диметилфенокси)-2-метиламинопропан, т. кип. 139—142°/14 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 150—151°; 1-(*м*-оксифенокси)-2-метиламинопропан, разлагается при кипении, хлоргидрат, т. пл. 157—158°. Промежуточные продукты и лекарственные препараты. О. Магидсон

**33542 П. Способ приготовления основных эфиров. Реппе, Шлихтинг, Вестфаль, Аман** (Verfahren zur Herstellung von basischen Äthern. Reppe Walter, Schlichting Otto, Westphal Franz, Amann August) [Badische Anilin—& Soda Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 941908, 19.04.56

Вещества ф-лы (циклооктил)-CH(R)X (I) вводят в р-цию с в-вами ф-лы Y-$(CH_2)$ NR′R″ (II) и получают соединения ф-лы (циклооктил)-CH(R)—O—$(CH_2)_n$NR′R″; в ф-лах R может быть H, циклоалкильным или фенильным радикалами, а также алкил-, алкокси- и галоидозамещ. последнего; R′ и R″ — одинаковые или разные алькильные группы или образуют вместе с атомом N гетероциклич. кольцо, которое может содержать атом O; $n = 2$, 3 и 4; X и J могут быть группы OH, ONa или галоид. Для связывания образующейся к-ты применяют K- или Na-алкоголяты карбинолов ф-лы **II** или $NaNH_2$, гидраты окисей или карбонаты щел. и щел.-зем. металлов, а также четвертичные органич. основания, как пиридин или диметиланилин. Соли **I** обладают местноанестезирующими и болеутоляющими свойствами и менее вредны для организма, чем ранее полученные близкие по составу в-ва. 40 *г* фенилциклооктилкарбинола (**III**) и 5 *г* Na в 160 *мл* сухого ксилола (**IV**) нагревают 12 час.; затем добавляют еще 300—350 *мл* **IV** и р-р отделяют от непрореагировавшего Na. К р-ру прибавляют при перемешивании и 30—40° 25 *г* β-диэтиламиноэтилхлорида (V), повышают т-ру до 90—100° и нагревание продолжают 10 час. Охлажд. продукт р-ции разбавляют эфиром, промывают водой и извлекают 10%-ным р-ром HCl; солянокислый р-р после извлечения эфиром нейтр. части охлаждают льдом и сильно подщелачивают р-ром NaOH. Выделившееся масло извлекают эфиром, эфирный экстракт промывают конц. р-ром $K_2CO_3$ и сушат над твердым $K_2CO_3$. После отгонки эфира и разгонки остатка в вакууме получают 45 *г* β-диэтиламиноэтилового эфира III; т. кип. 156—157°/1 *мм*. При пропускании сухого HCl в р-р полученного эфира в абс. эфире получают соответствующий хлоргидрат, т. пл. 103—104° (из бзл. + циклогексан). Аналогично получают β-диметиламиноэтиловый эфир **III**; т. кип. 147—149°/1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 142—143°; β-пирролидилэтиловый эфир III; т. кип. 165—169°/0,8 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 130—132°; β-пиперидилэтиловый эфир **III**, т. кип. 175—177°/0,6 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 152—153°. Аналогичные эфиры получают из циклооктилкарбинола (VI). На 42 *г* VI берут 100 *мл* **IV** и 8,3 ч. Na; т-ра р-ции 160—170°, продолжительность 6 час., после чего добавляют 300 *мл* **IV** и нагревают еще 2 часа. К полученному охлад. р-ру прибавляют 50 *г* **V** при 20—25°, и затем смесь нагревают 8 час. при 90—100°. Получают 62 *г* β-диэтиламиноэтилового эфира **VI**, т. кип. 95—100°/0,6 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 111—112°. Аналогично получают: β-диметиламиноэтиловый эфир **VI**, т. кип. 96—102°/0,5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 155—157°; β-пирролидилэтиловый эфир **VI**, т. кип. 124—130°/0,7 *мм*; β-пиперидилэтиловый эфир **VI**, т. кип. 126—130°/0,2 *мм*. **VI** может быть получен каталитич. гидрированием циклооктилового альдегида (**VII**), т. кип. 74—77°/4 *мм*. **III** получают р-цией **VII** и $C_6H_5MgBr$, т. кип. 128—130°/0,2 *мм*. **VII** получают из циклооктена при действии смеси CO и $H_2$, т-ре 100—140° и давл. 200 *атм*, в присутствии скелетного Ni-Co-катализатора. С. Корэ

**33543 П. Способ получения эфиров дифенилметилкарбинола основного характера** (Verfahren zur Herstellung von neuen basischen Aethern substituierter Diphenyl-methyl-carbinole) [Asta-Werke A.-G.] Австр. пат. 182391, 25.06.55 [Chem. Zbl., 1956, **127**, № 11, 3109 (нем.)]

Карбинол общей ф-лы *n*-$ClC_6H_4$—C(OH)$CH_3$—$C_6H_5$ вводят в р-цию с соединением ф-лы: $XCH_2CH_2R$, где X — галоид, а R — диметиламино-, диэтиламино- или пиперидильный остаток. 32 *г* Mg и 130 *г* $ClC_6H_5$ нагревают на масляной бане до образования $C_6H_5MgCl$, которое затем растворяют в 1 *л* абс. эфира; к р-ру прибавляют 155 *г* *n*-хлорацетофенона и через 15 час. все выливают в смесь 200 *г* $NH_4Cl$ со льдом, извлекают эфир, сушат над $Na_2SO_4$, эфир отгоняют, а оставшийся карбинол прибавляют к суспензии 45 *г* $NaNH_2$ в 500 *мл* толуола. К смеси прибавляют затем 125 *г* β-диметиламиноэтилхлорида и кипятят 3 часа. После обработки полученной массы выделяют [1-(*n*-хлорфенил)-1-фенилэтил]-β-диметиламиноэтиловый эфир, т. кип. 150—155°/0,05 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 128°. Аналогично получены: β-диэтиламиноэтиловый эфир, т. кип. 142—147°/0,02 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 138°; β-пиперидиноэтиловый эфир, т. кип. 168—171°/0,05 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 175°. Эти эфиры обладают высоким антигистаминным действием. О. Магидсон

**33544 П. Диарилацетонитрилы, замещенные радикалами основного характера. Рушиг, Шмитт** (Verfahren zur Herstellung von basisch substituierten Diarylacetonitrilen. Ruschig Heinrich, Schmitt Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 959097, 28.02.57

Являющиеся промежуточными продуктами при синтезе лекарственных в-в диалкиламиноалкилпроизводные диарилацетонитрилов ф-лы $R'C_6H_4C(CN)[-CH(R^3)CH_2NR^4R^5]C_6H_4R^2$ (**I**), где $R^1$ и $R^2$—H, Cl, Br или $OCH_3$, $R^3$—H или низший алкил, $R^4$ и $R^5$ — низшие алкилы, получают р-цией соответствующих диарилацетонитрилов с ацеталями α-галоидальдегидов и взаимодействием полученных продуктов с диалкилформамидами в присутствии HCOOH и небольшого кол-ва минер. к-ты. В р-р 386 *г* дифенилацетонитрила (**II**) в 1,3 *л* толуола вносят при 30—35° и перемешивании 90 *г* $NaNH_2$; после снижения т-ры смесь кипятят 2 часа, пропуская $N_2$, прибавляют при 50° 485 *г* $CH_3CH(Br)$-$CH(OC_2H_5)_2$, кипятят 4 часа, охлаждают и промывают водой; из толуольного слоя получают диэтилацеталь **γ,γ-дифенил-γ-циан-β-метилпропионового альдегида (III, альдегид IV)**, выход 80%, т. кип. 140—150°/0,1 *мм*, т. пл. 55—56°. Р-р 323 *г* **III** в 560 *мл* $HCON(CH_3)_2$ смешивают с 85 *мл* 85%-ной HCOOH и 33 *мл* конц. HCl, нагревают при 155° 20 час., упаривают в вакууме и остаток извлекают смесью 350 *мл* эфира, 230 *мл* 2н. HCl и 1,75 *л* $H_2O$; к водн. слою прибавляют ~ 80 *мл* 2 н. NaOH до pH 4,5—4,6, встряхивают с эфиром, фильтруют с C и прибавляют 175 *мл* конц. $NH_4OH$; получают **I** ($R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$, $R^4 = R^5 = CH_3$), выход 79%, т. пл. 67—68° (из петр. эф.); **I** получают также

кипячением р-ра 194 *г* III в 600 *мл* диоксана 30 мин. с 150 *мл* 2 н. HCl, упариванием и извлечением эфиром; полученный IV (выход хороший, т. кип. 140—150°/0,3 *мм*) в кол-ве 25 *г* в 25 *мл* $CH_3OH$ гидрируют с избытком $(CH_3)_2NH$ в $CH_3OH$ при небольшом давлении с Pd, фильтруют и упаривают; остаток растирают с эфиром, извлекают разб. HCl и кислый р-р подщелачивают $NH_4OH$.

А. Елина

**33545 П. Получение анестетически действующих основных замещенных амидов карбоновых кислот. Эрхарт, Рушиг, Штейн, Аумюллер, Тер** (Verfahren zur Herstellung von anästhetisch wirksamen basisch substituierten Carbonsäureamiden. Ehrhart Gustav, Ruschig Heinrich, Stein Leonhard, Aumüller Walter, Ther Leopold) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ, 954420, 20.12.56

Обладающие анестезирующим действием соединения общей ф-лы Hal, $NH_2$-$C_6H_3NHCO(CH_2)_x$ NHR, [фенил замещен в 2 и 3 или в 2 и 6 местах $NH_2$-группой и галоидом (Cl или Br), а R-алкил, $x = 1$ или 2] получают ацилированием нитрогалоидаминобензола галоидалифатич. аминокислотой, содержащей первичную или вторичную $NH_2$-группу (в случае применения аминокарбоновой к-ты с первичной $NH_2$-группой продукт моноалкилирут) и тогда получаемое нитросоединение восстанавливают или ацилируют галоидангидридом алифатич. галоидкарбоновой к-ты (в обоих случаях карбоновая к-та содержит $\leqslant 3$ атомов С) и образующийся галогенациламид взаимодействует с первичным амином и полученное нитросоединение восстанавливают. Смесь из 1-амино-2-нитро-6-хлорбензола, 150 *мл* бензола и 35 *г* хлорацетилхлорида кипятят 2 часа. Выкристаллизовывается 50 *г* 1-(хлорацетиламино)-2-нитро-6-хлорбензола, т. пл. 164—165°. 120 *г* этого соединения оставляют на ночь с 360 *мл* бутиламина. Отгоняют избыточный бутиламин, остаток растворяют в эфире и взбалтывают с водой. Эфирный р-р отделяют и эфир отгоняют. Остаток растворяют в этилацетате и р-р нейтрализуют спирт. HCl. Из спирта и ацетона получают хлоргидрат 1-(бутиламиноацетиламино)-2-нитро-6-хлорбензола, т. пл. 193° (из сп.-ацетона), 40 *г* этого соединения растворяют в 300 *мл* $CH_3OH$ и гидрируют при 35° $H_2$ со скелетным Ni. Остаток после выпаривания, хлоргидрат 1-(бутиламиноацетиламино)-2-амино-6-хлорбензола, т. пл. 178° (из водн. сп.).

П. Завлин

**33546 П. Способ получения галоидированных амидов салициловой кислоты. Шулер** (Verfahren zur Herstellung eines halogenierten Salicysäurearylamids. Schuler Leonhard) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 945446, 12.07.56

На смесь эквимол. кол-ва 5-бромсалициловой к-ты (I) и 4-хлоранилина (II) действуют $SOCl_2$ желательно в присутствии связывающих галоидоводород в-в. К 22 *г* гомог. смеси I (полученной действием $Br_2$ на р-р салициловой к-ты в бромистом этилене, содержащем HBr) с 13 *г* II и 12 *г* диметиланилина (III) в 30 *мл* сухого бензола при перемешивании прикапывают 10 *мл* $SOCl_2$ и кипятят 30 мин. при 100°. После отгонки в вакууме бензола и избытка $SOCl_2$ промывают HCl к-той и р-ром $NaHCO_3$, получают 32,8 *г* *n*-хлоранилина 5-бромсалициловой к-ты, т. пл. 239—240°, (из сп. или бутанола). Вместо III можно применять $C_5H_5N$. Средство против грибковых заболеваний кожи.

О. Магидсон

**33547 П. Новые производные *n*-аминосалициловой кислоты и способ их получения. Амьяр** (Nouveaux dérivés de l'acide para-aminosalicylique et leurs procédés de fabrication. Amiard G.), [Les laboratoires français de chimiothérapie]. Франц. пат. 1108140, 9.01.56

Патентуется в качестве противотуберкулезного средства метилен-*бис*-(N-бензил-*n*-аминосалициловая к-та) (I), получаемая конденсацией N-бензил-*n*-аминосалициловой к-ты (II) с $CH_2O$. Растворяют в 100 *мл* абс. спирта 21 *г* Na-соли *n*-аминосалициловой к-ты, прибавляют 7 *г* $K_2CO_3$ и 12 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$, кипятят 7 час. и оставляют при 20° на 12 час. Разбавляют 60 *мл* $H_2O$, удаляют остатки $C_6H_5CH_2Cl$ извлечением эфиром и подкислением разб. $HNO_3$ водн. р-ра, получают 18 *г* II, т. пл. 205—206° (из абс. спирта, с разложением). Р-р в 80 *мл* $H_2O$ 12 *г* II и 11 *г* $NaCO_3$ обрабатывают при 20° 10 *мл* 30%-ного формалина и оставляют в темноте на 15 час., подкисляют 17 *мл* 50%-ной $CH_3COOH$, выпавший осадок кристаллизуют из 35 *мл* $H_2O$, растворяют в 80 *мл* 10%-ного р-ра $NaCO_3$ и осаждают $CH_3COOH$; получают 8,2 *г* (65%) кристаллич. I. Растворяют 0,84 *г* последнего в 7 *мл* 0,5 н. NaOH + 10 *мл* $H_2O$ при 40°, фильтруют и выливают в р-р 0,5 *мл* $CH_3COOH$ в 17 *мл* $H_2O$, получают 0,6 *г* (71%) очищенного I, т. разл. 260°.

О. Магидсон

**33548 П. Способ получения оптически активной 2-кето-10-алкил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7-) уксусной кислоты и ее замещенных. Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Цуно, Тога** [Такэда Якухин кабусики Кайся]. Японск. пат. 5175, 27.07.55

Указанные в-ва общей ф-лы (I) (R — H или алкил; R′— алкил; R″—H, алкил, арил или аралкил; A—H, окси-, ацилокси- или алкоксигруппа; Y — H, алкил, карбоксильная группа или ее функциональные производные) получают разделением DL-I обычным путем с оптически активными соединениями. К р-ру 0,23 *г* DL-α-(2-кето-1,10-диметил-8-окси-2, 5, 6, 7, 8, 10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты (т. пл. 178°, разл.) в небольшом кол-ве $CH_3OH$, прибавляют р-р 0,23 *г* бруцина в $CH_3OH$, затем эфир до начала помутнения, фильтруют, к фильтрату прибавляют петр. эфир, и получают при стоянии на холоду бруциновую соль D-изомера + $2H_2O$, т. пл. 109° (из эф.— петр. эф.) $[\alpha]^{27}D$ (в сп.) + 36,0°. Прибавляют 10 *мл* 3%-ной HCl и эфир, встряхивают, эфирный слой промывают водой, сушат и упариванием выделяют D-изомер, т. пл. 176° (из разб. $CH_3OH$), $[\alpha]^{27}D$ (в сп.) + 5,0°. Аналогично из 0,5 *г* DL-α-(2-кето-1,10-диметил-8-окси-2, 5, 6, 7, 8, 10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты (-DL-α-сантониновая к-та, разл.) и 0,5 *г* бруцина в $CH_3OH$ получают гигроскопичную бруциновую соль L-изомера, т. пл. 118°, разложением которой 3%-ной HCl и извлечением эфиром выделяют L-изомер. (-L-α-сантониновая к-та), т. пл. 147° (разл.), $[\alpha]^{31}D$ (в сп.) — 25,1°. При нагревании этого L-изомера происходит замыкание лактонного кольца с образованием α-сантонина, т. пл. 172° (из $CH_3OH$). Из 10 *г* DL-(2-кето-1,10-диметил-2, 5, 6, 7, 8, 10-гексагидронафтил-7)-метилмалоновой к-ты (II; т. пл. 192°, разл.) и 10 *г* бруцина в $CH_3OH$ получают 15 *г* бруциновой соли L-изомера, $[\alpha]^{18}D$ (в сп.) + 8,4°, разложением которой 5%-ным р-ром NaOH, извлечением бруцина $CHCl_3$ и подкислением HCl (к-той) выделяют 4 *г* L-изомера, призмы, т. пл. 190° (разл. из $CH_3OH$), $[\alpha]^{18}D$ (в сп.) — 10,0°. Из 2 *г* II и 2 *г* хинина в $CH_3OH$ получают хининовую соль L-изомера, т. пл. 179—181° (разл. из $CH_3OH$), $[\alpha]^{17}D$ (в сп.)— — 104,3°, разложением которой 3%-ной HCl и извлечением эфиром выделяют 0,5 *г* L-изомера; фильтрат от хининовой соли L-изомера подщелачивают 5%-ным NaOH, извлекают хинин $CHCl_3$ и подкислением щел. р-ра и кристаллизацией из $CH_3OH$ выделяют 0,5 *г* Δ-изомера, $[\alpha]^{15}D$ (в сп.) + 9,5°. Из 1,9 *г* лактона

DL-(2-кето-1,10-диметил-8-окси-2, 5, 6, 7, 8, 10-гексагидронафтил-7)-метилмалоновой к-ты (т. пл. 190°, разл.) и 3,2 *г* бруцина в $CH_3OH$ получают 0,6 *г* бруциновой соли L-изомера, т. пл. 134—138° (разл. из $CH_3OH$), разложением которой 10%-ным NaOH, извлечением бруцина эфиром и подкислением HCl (к-той) выделяют 0,2 *г* L-изомера, т. пл. 213° (разл.). 1,2 *г* **II** растворяют в 0,36 *г* $NaHCO_3$ и 8 *мл* воды, прибавляют р-р 0,72 *г* хлоргидрата хинина в 5 *мл* теплой воды, отделяют выпадающую в форме масла хининовую соль L-изомера, декантируют водн. р-р, несколько раз промывают холодной водой, масло растворяют в $CH_3OH$ и кристаллизацией выделяют 0,6 *г* хиноновой соли L-изомера, т. пл. 179—181° (разл.), $[\alpha]^{17}D$ (в сп.) — 104,3°, разложением которой 3%-ной HCl и извлечением эфиром выделяют L-изомер, т. пл. 190°, $[\alpha]^{15}D$ (в сп.) — 9,5°.

С. Петрова

**33549 П. Способ получения оксиалкиламидов гентизиновой кислоты. Хак** (Verfahren zur Herstellung von Gentisinsäureoxyalkylamiden. Huck John L., jun.) [Hoffman-La Roche Inc.]. Пат. ФРГ 882248, 6.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 18, 4213 (нем.)]

Указанные амиды ф-лы: 2,5-$(OH)_2C_6H_3CONH$-X-OH (X—2-валентный алифатич. остаток, содержащий ⩾2 атомов С возможно, с заместителями) получают р-цией алкильного эфира гентизиновой к-ты (I) с β-оксиалкиламином при 50—180°. Метиловый эфир **I** в бензол + моноэтаноламин в атмосфере $N_2$ дает β-оксиэтиламид I, т. пл. 145—148°. Аналогично: β-оксипропиламид I, т. пл. 141—142°; 1,1-диметил-2-оксиэтиламид I, т. пл. 179—180°; β,β′,β″-триокси-*трет*-бутиламид I, т. пл. 191—192°. Полученные в-ва способствуют растворению лактофлавина, являются бактерицидными средствами и промежуточными продуктами.

О. Магидсон

**33550 П. Новые ртутные производные диоксипропана. Щольц, Уэрнер** (Verfahren zur Herstellung neuer quecksilberhaltiger Dioxypropanverbindungen. Scholz Caesar R., Werner Linooln H.), [CIBA Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ, 946539, 02.08.56

Патентуется способ получения диуретич. препаратов общей ф-лы R-Hg-R′ (I), где *R* — остаток теофиллина (II) или радикалы $HOOC(CH_2)_n$ S — (напр., $n = 1$) и $HOH_2C(CHOH)_n CH_2$ — S — ($n$ = 2—5) и R′ — $CH_2CHOHCH_2OH$, в котором γ-оксигруппа этерифицирована полиоксиалканом (**III**) или полиоксиоксоалканом (IV) и β-оксигруппа этерифицирована алифатич. спиртом или связана с С-атомом **III** или **IV** в виде диоксанового цикла. Растворяют в 20 *мл* воды и 85 *мл* ацетона (А) 20 *г* ди-А-ксилита (**V**), подщелачивают р-ром 32 *г* NaOH в 32 *мл* воды, прибавляют за 3 часа при 75° к р-ру 16,6 *г* аллилбромида в 25 *мл* А, отгоняют р-ритель, к остатку прибавляют 200 *мл* воды, нейтрализуют 16 *мл* конц. $H_2SO_4$ в 50 *мл* воды и извлекают эфиром (4 раза по 100 *мл*); получают 3 — О-аллил-**V** (VI), т. кип. 94—96°/0,05 *мм*. Р-р 7,1 *г* VI в 50 *мл* воды и 1,5 *мл* конц. $H_2SO_4$ кипятят 3 часа, нейтрализуют 20 *г* $BaCO_3$, фильтрат обрабатывают эфиром и упаривают досуха; получают 3 — О-аллилксилит (VII). Аналогично ди-А-глюкозу (**VIII**) превращают последовательно в 3-О-аллил-**VIII** и 3 — О-аллилглюкозу (IX), т. пл. 133—136°. К р-ру 6,6 *г* $CH_2$= =$CHCH_2$—O—$CH_2CHOHCH_2OH$ в 10 *мл* воды прибавляют р-р 16 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ в 30 *мл* воды, оставляют на ~12 час. при ~20°, упаривают, растворяют в абс. спирте, фильтруют и упаривают досуха; получают 6-ацетоксиртутьметил-2-окси-метил-*п*-диоксан (**X**). Аналогично из VII, 6 — О-аллилсорбита, **IX** и 3 — О-аллилманнита (XI) получают соответственно: 6-ацетоксиртутьметилпроизводные 2-оксиметил-3-(1′,2′-диоксилэтил)-(XII) и 2-(1′,2′,3′,4′-тетраоксибутил)-(**XIII**)-*п*-диоксана и меркурированные производные **IX** (**XIV**) и **XI** (**XV**), строение которых не указано. При аналогичной р-ции в $CH_3OH$, спирте или этиленгликоле (вместо воды) из **XI** получают соответственно 3 — О-(2′-метокси-3′-ацетоксиртутьпропил)-*D*-маннит (**XVI**) и его 2′-этокси-(**XVII**) и 2′-(β-оксиэтокси)-(**XVIII**)-аналоги. К р-ру 8,18 *г* **X** в 20 *мл* А прибавляют р-р эквимолекулярного кол-ва 1-тиосорбита (**XIX**) в 10 *мл* $CH_3OH$ и упаривают в вакууме при глубоком охлаждении; получают 2-оксиметил-6-[*D*-глюко-пентаоксигексил-(1′)-меркаптортутьметил]-*п*-диоксан (**XX**). Аналогично р-цией **XIX** с **XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII** и 3 — О-(2′-окси-3′-ацетоксиртутьпропил)-*D*-маннитом получены следующие **I**: 3-(1′,2′-диоксиэтил)-**XX**, 2-(1′,2′,3′,4′-тетраоксибутил)-аналог **XX**, *п*-диоксановое производное α-[*D*-глюко-пентаоксигексил-(1)меркаптортуть] - β,γ-диоксипропана, γ-оксигруппа которого этерифицирована *D*-глюкозой в положении 3, 2,3-*бис*-(1′,2′-диоксиэтил)-6-[*D*-глюко-пентаоксигексил-(1)- меркаптортутьметил]-*п*-диоксан (**XXI**) [наряду с 3-(1′,2′,3′-триоксипропил-**XX** (**XXII**)], α-[*D*-глюко-пентаоксигексил-(1)-меркаптортуть]-β-метокси-γ-[*D*-манно-пентаоксигексил-(3)-окси]-пропан (**XXIII**) и его β-этокси- и β-(β′-оксиэтокси)-аналоги. К р-ру 2,15 *г* **XVI** в 15 *мл* воды прибавляют 0,685 *г* **II**, по растворении **II** фильтруют, упаривают в вакууме досуха и обрабатывают А; получают α-[1,3-диметилксантил-(7)-ртуть]-аналог **XXIII**. Аналогично получают: из **XV** и 1-меркапто-2,3-диоксипропана-6-(2′,3′-диоксипропилмеркаптортутьметил)-аналоги **XXI** и **XXII**; из 6 — О-(2′-окси-3′-ацетоксиртутьпропил)-*D*-сорбита и 1 тиоксилита-α-[*D*-ксило-тетраоксигексил-(1)-меркаптортуть]-β- окси-γ-[*D*-глюкопентаоксигексил-(1)-окси пропан. К р-ру 1,85 *г* 3 — О-(2′-окси-3′-ацетоксиртутьпропил)-глюкозы в 5 *мл* воды прибавляют р-р 0,335 *г* $HSCH_2COOH$ (**XXIV**) в 2 *мл* воды и 2,65 *мл* н. NaOH, фильтрат упаривают в вакууме и остаток обрабатывают А; получают Na-соль α-(карбоксиметилмеркаптортуть)-β-окси-γ-[*D*-глюко-1- формилтетраоксипентил-(2)-окси]-пропан, т. разл. 60—75°. Аналогично из **XV** и **XXIV** получают Na-соли 6-карбоксиметилмеркаптортутьметиланалогов **XXI** и **XXII**.

А. Травин

**33551 П. Способ получения *п*-окси-α-алкиламиноацетофенона. Арнольд** (Způsob přípravy *p*-hydroxy-alfa-alkylamino-acetofenonu. Arnold Zdeněk). Чехосл. пат., 83629, 5.05.55

*п*-Окси-α-алкиламиноацетофенон *п*-R′R″$NCH_2CO$-$C_6H_4$-OH (R′R″ — H или алкил), получают конденсацией алкиламиноацетонитрила и фенола в присутствии безводн. $AlCl_3$ при 50—200° (лучше 100°); после охлаждения реакционную смесь разлагают льдом; выделившийся продукт р-ции фильтруют, промывают подходящим р-рителем и сушат. 106,6 *г* хлоргидрата монометиламиноацетонитрила при умеренном нагревании вводят в р-цию с 700 *г* безводн. $AlCl_3$ и размешивают в течение 2 час. при 100°. Затем добавляют 104 *г* фенола и т-ру смеси поддерживают в течение еще 2 час. при 110—115°; расплавленную смесь охлаждают и затем разлагают льдом. Выделенный хлоргидрат *п*-окси-α-метиламиноацетофенона после отсасывания промывают ацетоном и сушат. Выход 75—85% от теории. Продукт обладает действием, близким к действию адреналина.

И. Елинек

**33552 П. Способ получения тиогидразонов** (Fremgangsmåde til fremstilling af thiohydrazoner) [Aktieselskabet «Ferrosan»]. Датск. пат. 79771, 29.08.55

Обладающие лечебными свойствами тиогидразоны общей ф-лы R′C(=S)NHN=CHR″ [R′ — алфатич., ароматич. или гетероциклич. группа, которая может содержать заместители OH-, OR-, $NH_2$-, NHCOR или $NR_2$-группу (R — алифатич., ароматич., карбоциклич. или гетероциклич. группа), R″ — карбоциклич. группа, которая может иметь те же заместители, что и R′, при-

чем, если обе группы R′ и R″ являются фенилами, то по крайней мере одна из них должна содержать заместители], получают р-цией тиогидразидов общей ф-лы $R'CSNHNH_2$ с альдегидами ф-лы R″CHO. Р-р 3,2 *г* *п*-ацетиламинобензальдегида (I) в 100 *мл* кипящей воды прибавляют к р-ру 3,0 *г* тиобензгидразида в 100 *мл* кипящей воды. Выпадает тиобензгидразон **I**, т. пл. 168—170° (из 50%-ного сп.), выход 90%. 1,4 *г* 2-фурантиокарбоксигидразида в 100 *мл* кипящей воды прибавляют к р-ру 1,5 *г* I в 100 *мл* кипящей воды. При охлаждении выпадает 2-фурантиокарбоксигидразон I, т. пл. 197° (из сп.), выход ~ 90%. К р-ру 3,5 *г* 2,4-дихлорбензальдегида и 3,3 *г* фенилтиоацетгидразида в 50 *мл* кипящего спирта прибавляют 50 *мл* воды. При охлаждении выпадает тиофенилацетгидразон 2,4-дихлорбензальдегида, т. пл. 152° (из 50%-ного сп.), выход ~ 95%. Конденсацией соответствующих альдегидов и тиогидразидов, проводимой в воде или водн. спирте, получены тиобензгидразон салицилового альдегида, т. пл. 155°,— 2-метоксибензальдегида, т. пл. 144°,— анисового альдегида, т. пл. 84°,— 3-оксибензальдегида, т. пл. 158°,— 4-нитробензальдегида, т. пл. 109°,— 4-диметиламинобензальдегида, т. пл. 125°, —4-сукциниламидобензальдегида, т. пл. 176° (с разл.), —1-нафтальдегида, т. пл. 126°, и —2-нафтальдегида, т. пл. 132°; тиофенилацетгидразон I (т. пл. 207°),— 4-нитробензальдегида (т. пл. 171°),— 2-карбоксибензальдегида (т. пл. 167°),— 1-нафтальдегида (т. пл. 160°), 4-метокситиобензгидразон I (т. пл. 172°), 4-ацетиламинотиобензгидразон I (т. пл. 160° с разл.) и 2-окситиобензгидразон I (т. пл. 195°). Тиобензгидразон 2,4-динитробензальдегида оказывает фунгистатич. эффект, а остальные обладают туберкулостатич. действием и могут применяться в качестве промежуточных продуктов. Б. Фабричный

**33553 П. Способ получения новых диацилированных гидразинов.** (Verfahren zur Herstellung neuer diacylierter Hydrazine) [F. Hoffmann — La Roche und Co. A. G.]. Австр. пат. 182710, 25.07.55 [Chem. Zbl., 1956, **127**, № 11, 3110 (нем.)]

Смешанный ангидрид общей ф-лы: $(NHR')_n$ — (R) — CO — O — COR″ (R — остаток α-аминокислоты без CO- и $NH_2$-групп, R′ — ацил, R″ — алкокси, алкил или арил, *n* = 1 или 2) вводят в р-цию с гидразидом изоникотиновой к-ты или ее α-$CH_3$-замещенным. В случае, если R′ — карбобензокси, карбоаллилокси, карбонафтометилокси, то их подвергают гидрогенолизу. В 200 *мл* хлороформа суспендируют 19 *г* N-ацетилметионина, прибавляют 11,2 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и при 0° прикапывают с защитой от влаги в течение 10—15 мин. 9,6 *мл* $ClCOOC_2H_5$, разбавленного небольшим кол-вом хлороформа, и через 10 мин. вносят 13,6 *г* гидразида изоникотиновой к-ты. Смесь перемешивают без охлаждения 2 часа. После обработки реакционной массы получают 1-изоникотинил-2-(N-ацетилметионил)-гидразин, т. пл. 203—204°, выход 2 *г*. Описаны следующие гидразины (Г): 1-(2′-метилпиридил-4′-карбонил)-2-(N-ацетилметионил)-Г, т. пл. 156—158°; 1-изоникотинил-2-(N-карбобензоксиглицил)-Г, т. пл. 159—160°;— 2-глицил-Г, т. пл. 212—214°;— 2-(α-аланил)-Г, т. пл. 199—200°;— 2-(1-α-аланил)-Г · 2HCl, т. пл. 230—234°, [α]*D* +24,8° (с 1; $H_2O$);— 2-(*dl*-лейцил)-Г · 2HCl, т. пл. 220—224°; —2-(1-лизил)-Г · 3HCl, т. пл. 260—265°, [α]*D* +37,4 (с 1; $H_2O$). Эти гидразины обладают хорошим химиотерапевтич. действием против туберкулезных бацилл. О. Магидсон

**33554 П. Способ получения тиогидразидов** (Fremgansmåde til fremstilling af thiohydrazider) [Aktieselskabet «Ferrosan»]. Датск. пат. 79776, 29.08.55

Тиогидразиды, обладающие бактериостатич. и противогрибковыми свойствами, общей ф-лы $RCSNHNH_2$ (R — алифатич., карбоциклич. или гетероциклич. радикал, который может содержать заместители — OH, OR, $NH_2$, NOCOR или NR′, где R′ — алифатич., карбоциклич. или гетероциклич. группа), получают р-цией соединений общей ф-лы RCSSH с водн. р-ром $N_2H_4$. Р-р $C_6H_5CH_2MgCl$, приготовленный из 5 *г* Mg и 25 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в 100 *мл* эфира, прибавляют при перемешивании к охлаждаемому льдом р-ру 20 *г* $CS_2$ в 50 *мл* эфира. Через 2 часа р-р выливают на лед, прибавляют 100 *мл* 4 н. HCl, эфирный слой встряхивают 2 раза с 50 *мл* 10%-ного водн. р-ра $N_2H_4$, водн. р-р подкисляют $CH_3COOH$ и экстрагируют эфиром. Упариванием экстракта выделяют $C_6H_5CH_2CSNHNH_2$, т. пл. 71° (из воды). Описано получение гидразидов 2-фурантиокарбоновой к-ты, т. пл. 135°; 2-оксидитиобензойной к-ты, т. пл. 102°; 2-пирролтиокарбоновой к-ты, т. пл. 122°; тиобензойной к-ты, т. пл. 71°. Упомянуты гидразиды 4-окситиобензойной, т. пл. 126°, 4-ацетиламинотиобензойной, т. пл. 234°; 2-тиофентиокарбоновой, т. пл. 155°; 3-метокси-4-окситиобензойной, т. пл. 148°; 4-диметиламинотиобензойной, т. пл. 170°; тиопропионовой, 3-индолтиокарбоновой, т. пл. 173°, и 2-пиридинтиокарбоновой к-т. Б. Фабричный

**33555 П. Способ получения диаммониевого соединения** (Verfahren zur Herstellung einer Diammoniumverbindung) [J. R. Geigy A.-G.]. Швейц. пат. 304185, 1.03.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 39, 9145 (нем.)]

Кипячением 1,2-дибромэтана с 2-диэтиламиноэтилмеркаптаном и $NaNH_2$ в толуоле получают 1,2-*бис*-(2′-диэтиламиноэтилмеркапто)-этан, т. кип. 132—133°/0,1 *мм*, а из него р-цией с $C_2H_5J$ в ацетоне — 1,2-*бис*-(2′-триэтиламмонийэтилмеркапто)- этандийодид, т. пл. ~ 220°. Лекарственный препарат. О. Магидсон

**33556 П. Четвертичные диаминодиалкилсульфиды** (Procédé pour la préparation de nouveaux sulfures de diaminodialcoyle quaternaires) [Roche Products Ltd]. Франц. пат. 1056115, 24.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7728 (нем.)]

Вводят в р-цию соединения ф-лы $R'R^2N(R^5X)_n$ $CH_2$-CH$(CH_3)$Y с в-вами ф-лы ZCHCHN$(R^5X)_n$ $R^3R^4$ ($R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$ и $R^5$ — низшие алкилы, *n* = 0 или 1, X — галоид, Y и Z — галоид и SH-группа). К смеси 6,9 *г* 2-диэтиламиноэтантиола и 8 *мл* спирта прибавляют в атмосфере $N_2$ р-р 1,5 *г* Na в 50 *мл* спирта и прикапывают затем 8 *г* 2-хлор-1-диметиламинопропана в 25 *мл* спирта, кипятят 1 час, оставляют на 15 час. и выделяют 1,5-*бис*-(диметиламино)-2-метил-3-тиапентан, масло, т. кип. 63°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,4783; 1,9 *г* этого соединения в 10 *мл* бензола смешивают при 0° с 2,9 *г* $CH_3J$ в 5 *мл* бензола. После того как реакционная смесь наполовину затвердеет, оставляют на 24 часа при 15°, разбавляют эфиром и получают 2-метил-3-тиапентан-1,5-*бис*-(триметиламмонийиодид), т. пл. 254°. Относительно нетоксичный ганглиоблокирующий препарат. О. Магидсон

**33557 П. Способ получения сульфонамидов. Фонкеннель, Киммиг, Дорн** (Verfahren zur Herstellung von Sulfonamiden. Vonkennel Josef, Kimmig Josef, Dohrn Max) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 957841, 7.02.57

Указанные в-ва общей ф-лы $RSO_2NHC=NN=C(Z)S$ (R — фенил, содержащий в пара-положении к сульфонамидной группе амино- или другую группу, способную превращаться в нее. Z — алкильный заместитель в тиазольном цикле) получают а) действием на сульфонамиды ф-лы $RSO_2NH_2$ 5-галоид-2-алкил-1,3,4-тиодиазолом, б) р-цией сульфоновых к-т, содержащих остаток R или их производных, особенно галоидангидридов с 5-аминозамещ. 2-алкил-1,3,4-тиодиазолами в присутствии конденсирующих в-в и (или) катализаторов. Даны примеры получения N-(*п*-аминобензолсульфонил)-5-амино-2-этил-1,3,4-тиодиазола (Z = $C_2H_5$) по двум способам: а) 21,4 *г* *п*-ацетиламинобензолсуль-

фонамида, 14,9 *г* 5-хлор-2-этил-1,3,4-тиодиазола (полученного диазотированием 5-амино-2-этил-1,3,4-тиодиазола в HCl, т. пл. 97—98°), 13,8 *г* $K_2CO_3$ и 0,5 *г* Cu нагревают 2 часа до 210—220°. Выпадающая после охлаждения масса обрабатывается 500 *мл* кипящей воды и продукт, находящийся в р-ре в виде K-соли, выделяют к-той т. пл. 176°. Ацетильное производное омыляют многочасовым нагреванием с 6-кратным кол-вом 2 н. KOH до 90°, выход 15 *г* (52,8%), т. пл. 185°. б) нагреванием суспензии 1 моля 2-этил-5-амино-1,3,4-тиодиазола в 300 *мл* $C_5H_5N$ с 1 молем хлорангидрида *n*-ацетиламинофенилсульфокислоты 1 час на водяной бане. После охлаждения и добавления 1 *л* воды в-во осаждают 500 *мл* 2 н. HCl, отсасывают, промывают водой и для отщепления $CH_3CO$-группы нагревают 2 часа с 500 *мл* 2 н. HCl и продукт выделяют ацетатом Na: т. пл. 184° (из сп.). Даны примеры получения по способу б) в-в с Z = $CH_3$ из 2-метил-5-аминотиодиазола и хлорангидрида *n*-ацетиламинобензолсульфоновой к-ты, т. пл. 202° (из 96%-го сп.), Z = $C_3H_7$ из 2-пропил-5-аминотиодиазола и хлорангидрида *n*-ацетиламинофенилсульфоновой к-ты, т. пл. 164° (из сп.), Z-*изо*-$C_3H_7$ из 2-*изо*-пропил-5-аминотиодиазола и хлорангидрида *n*-ацетиламинофенилхлорсульфокислоты, т. пл. 192° (из сп.), Z = $C_4H_9$ из хлорангидрида 4-карбоэтоксисульфаниловой к-ты и 2-*н*-бутил-5-амино-1,3,4-тиолиазола, т. пл. 186° (из сп.), Z-*изо*-$C_4H_9$ из хлорангидрида 4-карбоэтоксисульфаниловой к-ты и 2-*изо*-бутил-5-амино-1,3,4-тиодиазола, т. пл. 225°, Z = $(C_2H_5)_2CH_3$ из хлорангидрида 4-карбоэтоксисульфаниловой к-ты и 2-диэтилметил-5-амино-1,3,4-тиодиазола, т. пл. 230°; Z = *n*-$C_6H_{13}$ из хлорангидрида 4-карбоэтоксисульфаниловой к-ты и 2-гексил-5-аминотиодиазола, т. пл. 185° (из сп.). Полученные в-ва могут найти применение как лекарственные средства, в частности соли этих в-в с щел. металлами в виде водн. р-ров с pH 7 могут быть использованы для внутривенных и внутримускульных введений. Г. Либерман

**33558 П. Трифенолы. Бивер, Шумард, Стоффел** (Tris-phenols. Beaver David J., Shumard Roland S., Stoffel Paul J.) [Monsanto Chemical Co.] Пат. США 2735872, 21.02.56

Трифенолы общей ф-лы *n*-$CH_3$-$C_6H_4$-(*o*-OH, *м*-X)$CH_2$—*n*-$C_6H_2$-(*o*-OH, *м*-R)$CH_2$—$C_6H_2$-(*o*-OH, *м*-X)-$CH_3$-*n* (I) (X — галоид, R — длинноцепной алкил, напр., нонил) обладают антисептич. свойствами и используются в жидких или твердых моющих композициях в кол-ве 0,5—10% (лучше 1—3%) веса детергента. Смешивают 14,0 *г* 2,6-диметиолол-*n*-нонилфенола, 28,8 *г* 4-хлор-*o*-крезола и ~ 2 *мл* конц. HCl. Масса разогревается до 105° и образуется вязкое темное масло, которое перемешивают 24 часа при 30°; добавляют гептан и фильтруют. Остаток на фильтре промывают водой и кристаллизуют из гептана. Получают I, где R — *н*-нонил, X — Cl, т. пл. 138,5—139,5°. Аналогично получают I, где R — *н*-нонил, X — Br. И. Шалавина

**33559 П. Способ получения нового циклогексанола** (Verfahren zur Herstellung eines neuen cyclohexanols) [Ciba A.—G.]. Швейц. пат. 299105, 02.08.54 [Chem. Abstrs. 1956, 50, № 8, 5737 (англ.)]

6,4 *г* хлоргидрата 2-циклогексилиден-1-(пиперидинопропил)-циклогексанола в 160 *мл* спирта гидрируют рассчитанным кол-вом $H_2$ в присутствии 0,5 *г* $PtO_2$, отделяют катализатор, отгоняют спирт в вакууме, остаток обрабатывают р-ром $K_2CO_3$ и эф., получают 2-циклогексил - 1-(3 - пиперидинопропил) - циклогексанол, т. кип. 152—153°/0,07 *мм*, хлоргидрат (из эф. р-ра с HCl), т. пл. 231—233°, сильный спазмолитик. О. М.

**33560 П. Метод получения параминобензолсульф-(3,4-диметилбенз)-амидина. Миядзаки, Фудзисава, Дэгути** [Фудзисава якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4273, 15.07.54

Сплавляют совместно парааминобензолсульфамид (I) и 3,4-диметилбензамидин (II) или проводят р-цию между ними нагреванием в органич. р-рителях. Пример: 16 *г* I и 14 *г* II (т. пл. 101°) плавят при 130—140° на масляной бане до выделения газообразного $NH_3$, через 4 мин. прекращают нагревание, охлаждают, промывают последовательно слабым р-ром щелочи, водой и эфиром, получают 24 *г* сырых кристаллов указанного в-ва, т. пл. 217° (из $CH_3OH$). Или исходные I и II нагревают 20 мин. в 30 *мл* ксилола на масляной бане до выделения газообразного $NH_3$, и далее проводят операции, описанные в 1-м примере. А. Фрадкин

**33561 П. Способ получения нового фуранового соединения.** (Verfahren zur Herstellung einer neuen Furanverbindung) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 300195, 16.09.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 8, 5759 (англ.)]

Нагревают 2 часа 19 *г* N-(тетрагидро-2-фурилметил)-фенетиламина (I) с 11,5 *г* 80%-ной HCOOH и 15 *г* 40%-ного $CH_2O$ при 90—100°, охлажд. р-р подкисляют 2 н. $H_2SO_4$, извлекают эф., сушат, отгоняют и выделяют 2-[(N-фенетил)метиламинометил] - тетрагидрофуран (II), т. кип. 110—112°/0,05 *мм*; I готовят 2-часовым нагреванием 12 *г* фенетиламина и 16,5 *г* 2-(хлорметил)-тетрагидрофурана при 120° в присутствии избытка $KHCO_3$, растворением охлажд. смеси в 2 н. $H_2SO_4$, извлечением эф., подщелачиванием водн. слоя NaOH, извлечением эф., отгонкой высушенного экстракта и перегонкой I, т. кип. 111—117°/0,02 *мм*. II имеет специфич. действие на сердечный ритм. О. Магидсон

**33562 П. Производные пиридина. Уайзлогл, Лоси, Бернстейн** (Pyridine derivatives. Wiselogle Frederick Y., Losee Kathryn A., Bernstein Jack), [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2758116, 07.08.56

1-Ацилокси-2-пиридинтионы ф-лы ROCONCH=CHCH=CH—C=S (I) (кольцо: N—C), где R — алкил с 1—12, 17 и 18 атомами C, алкенил с 2—8, 10, 11 и 17 атомами C, пентадиенил, гелтадецилдиенил, гептадекатриенил, этинил, пропинил, октинил, ундецинил, бутенинил и др. (причем пиридиновое кольцо может содержать ⩽ 4 заместителей: низший алкил, низший алкоксил или галоид) получают р-цией соответствующих 1-окси-2-пиридинтионов, и галоидангидридов (лучше хлорангидридов) или ангидридов алифатич. к-т ф-лы RCOOH в присутствии органич. или неорганич. оснований, напр. $C_5H_5N$, водн. NaOH. Р-р 5,5 *г* 1-окси-2-пиридинтиона (II) в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 10 мин. на водной бане, выливают на 200 *г* льда и оставляют на 0,5 часа, периодически перемешивая. Осадок отфильтровывают и получают 2,5 *г* 1-ацетокси-2-пиридинтиона (III), т. пл. 86—87° (из $CH_3COOC_2H_5$—$C_6H_{14}$). К р-ру 25,4 *г* II в 300 *мл* абс. $C_5H_5N$ прибавляют при 20—25° 15,7 *г* $CH_3COCl$, нагревают 2 часа при 80—90°, охлаждают, осадок отфильтровывают, фильтрат концентрируют в вакууме до объема 100 *мл* и выливают на 700 *г* льда. Осадок отфильтровывают, получают 12 *г* III. Аналогично из II и $C_2H_5COCl$ [или $(C_2H_5CO)_2O$] получен 1-пропокси-2-пиридинтион; из 1-окси-5-бром- и 1-окси-5-метил-2-пиридринтионов получены 1-ацетокси-5-бром- и 1-ацетокси-5-метил-2-пиридинтионы. Р-цией II со стеароилхлоридом (т. кип. 144—146°/2 *мм*) синтезирован 1-стеароилокси-2-пиридинтион, т. пл. 51—53°, выход 75%; р-цией II с лауроилхлоридом и миристоилхлоридом получены соответствующие I. Из 25,4 *г* II и 26,1 *г* сорбоилхлорида получено 23 *г* в-ва с т. пл. 82—84°, перекристаллизация которого дала 8 *г* 1-сорбоилокси-2-пиридинтиона, т. пл. 93—94°. 5 *г* ундеценоилхлорида прибавляют к р-ру 3,17 *г* II в 30 *мл* 1 н. NaOH, смесь встряхивают 2,5 часа, экстрагируют эфиром; из эфирного экстракта получают 2 *г* 1-ундеценоилокси-2-пиридин-

тиона, т. кип. 153—155°/2 *мм*. I являются активными противомикозными и бактерицидными в-вами.

И. Шалавина

**33563 П. Метод получения производных пиримидина. Исикава, Акита** [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1839, 7.04.54

2-Метил-4-амино-5-цианпиримидин (I) смешивают с $NH_3$, $(NH_4)_2CO_3$, низшим спиртом, нагревают в присутствии катализатора (Ni), гидролизуют под давлением и получают 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидин (II). Пример. В 60 *г* I добавляют 150 *г* $NH_3$ и 450 *мл* $CH_3OH$, берут в качестве катализатора 20 *г* высокоактивного Ni и 3 часа при 120—125° под давлением (начальное 113 *атм*, конечное 83 *атм* при 19°) пропускают $H_2$. Отфильтровывают катализатор, концентрируют в вакууме фильтрат и получают 60 *г* студенистого II. Выход 98%.

А. Фрадкин

**33564 П. Способ получения 2-метил-4-амино-5-ацетаминометил- (или -5-аминометил-) пиримидина. Томита, Уео, Такэда, Такамидзава, Маэда** (Verfahren zur Herstellung von 2-Methyl-4-amino-5-acetaminomethyl- (bzw. -5-aminomethyl-) pyrimidin. Tomita Masao, Uyeo Shojiro, Takeda Kenichi, Takamizawa Akira, Maeda Ryozo) [Shionogi & Co. Ltd]. Пат. ФРГ 937057, 09.08.56

Получение 2-метил-4-амино-5-ацетиламинометилпиримидина (I) и его дезацетильного производного (II) основано на р-ции *транс*-α-алкоксиметилен-β-алкоксипропионитрила (III) с ацетамидином (IV) или ацетимидоэфиром (V) и $NH_3$. При этом сначала образуется 2,7-диметил-5,6-дигидропиримидо - [4,5-*a*- пиримидин, который при гидролитич. расщеплении превращается в I. Кислотным или щел. гидролизом из I получают II. Р-цию осуществляют в р-рителе и в присутствии щел. конденсирующих средств. В метанольном р-ре *цис*-аналог III превращается в III и реагирует с IV по указанной выше схеме. К р-ру $CH_3ONa$ (из 8 *г* Na и 90 *мл* абс. $CH_3OH$) прибавляют 33,5 *г* хлоргидрата IV, размешивают 30 мин. при 20°, нейтрализуют и нагревают до 65—67°; в теплый р-р медленно вносят 19 *г* III (α-алкил = β-алкил = $CH_3$) (IIIа), кипятят 2 часа, отделяют NaCl, отгоняют $CH_3OH$, остаток нагревают 1 час на водяной бане с р-ром 1 *г* NaOH в 30 *мл* воды, подкисляют $CH_3COOH$ до pH 6,8 и оставляют стоять; получают I, выход 60%, т. пл. 203—204° (из воды; 0,5 молекулы кристаллизационной воды); пикрат, т. пл. 199—200° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 235° (разл.). Аналогично получают I, применяя вместо IIIа его β-этокси-(IIIб), α-бензилокси-β-этокси-(IIIв) и *цис*-аналоги; выходы I составляют соответственно 60%, 58% и 60%. При применении IIIа в присутствии $C_2H_5ONa$ выход I достигает 80%. К р-ру $C_2H_5ONa$ (из 14 *г* Na и 140 *мл* спирта) прибавляют 14 *г* хлоргидрата V и 10 *г* IIIв, размешивают 2 часа при охлаждении и 2 часа при 40°, прибавляют 0,2 *г* Na, отделяют NaCl, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток обрабатывают $C_6H_6$, нерастворившуюся часть растворяют в 30 *мл* $CH_3OH$, насыщают при охлаждении $NH_3$, отгоняют $CH_3OH$ и остаток обрабатывают 2 часа при 40° 10 *мл* 10%-ного р-ра NaOH; получают I, выход 4,4 *г*. Смесь 5 *г* I, 200 *мл* спирта и 15 *мл* 20%-ной HCl нагревают на водяной бане и пропускают газообразный HCl; получают хлоргидрат II, т. пл. 265° (разл.).

А. Травин

**33565 П. Способ получения производных тетрагидропиримидиндиона-4,6.** (Fremgangsmåde til fremstilling af tetrahydropyrimidin-4,6-dionderivater) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Датск. пат. 79485, 4.07.55

Сублимированием 2-алкоксигексагидропиримидиндионов-4,6 ф-лы $(R^1)(R^2)CCON(R^3)CH(OR^4)NHC{=}O$, где $R^1R^2CCON(R^3)CH(OR^4)NHCO$, где $R^4$ — алкил, алкенил, содержащий ⩽ 3 атомов C, $R^2$ — алкил или алкенил, содержащий ⩽ 3 атомов C, $R^3$ — H или алкил, имеющий ⩽ 4 атомов C, $R^4$ — алкил, при остаточном давл. ⩾ 100 *мм* рт. ст. получают соответствующие $\Delta^2$-тетрагидропиримидиндионы-4,6. 50 *г* 2-этокси-5-фенил-5-этилгексагидропиримидиндиона-4,6 сублимируют при остаточном давл. 100 *мл* рт. ст. и 180°, получают 40 *г* 5-фенил-5-этилтетрагидропиримидина, т. пл. 115—120°. Продукты обладают противосудорожным действием.

Б. Фабричный

**33566 П. Способ получения производных гексагидропиримидиндиона-4,6** (Fremgangsmåde til fremstilling af heksahydropyrimidin-4,6-dionderivater) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Датск. пат. 80353, 2.01.56

Обладающие противосудорожным действием в-ва общей ф-лы $[C_6H_2(X)(Y)Z](R)CCON(R^1)CH_2NHCO$, где атомы H бензольного ядра находятся при атомах C, соседних с атомом C, связанным с пиримидиновым циклом, X и Y — H или галоид, Z — галоид, R — алкил или алкенил, содержащие ⩽ 3 атомов C, $R^1$—H или алкил, содержащий ⩽ 4 атомов C, получают восстановлением в-в общей ф-лы $[C_6H_2(X)(Y)Z](R)CCON(R^1)C(R''){=}NCO$, где $R''$—H или группа $BR'''$ (B—O или S, $R'''$—H или алкил); если $R''$ является атомом H, то в-ва можно применять в виде их алкоголятов. 2 *г* 2-метокси-5-(*n*-хлорфенил)-5-этилгексагидропиримидиндиона-4,6 (I) нагревают 1 час с 50 *г* $HCONH_2$. Смесь охлаждают, прибавляют 50 *мл* воды, фильтруют и получают при охлаждении 5-(*n*-хлорфенил)-5-этилгексагидропиримидиндион-4,6 (II) (из сп.), т. пл. 303°). 1 *г* I суспендируют в 125 *мл* $CH_3OH$, прибавляют 5 *г* Zn-пыли и 20 *мл* 2 н. HCl. Смесь перемешивают 10 мин. при 50° и фильтруют. Фильтрат доводят до щел. р-ции прибавлением 32%-ного водн. NaOH, нагревают 3 мин. при 50—55°, охлаждают, разбавляют водой и получают II, т. пл. 301—302°.

Б. Фабричный

**33567 П. Способ получения производных гексагидропиримидиндиона-4,6** [Fremgangsmåde til fremstilling af heksahydropyrimidin-4,6-dionderivater) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Датск. пат. 80516, 13.02.56

Обладающие противосудорожным действием производные гексагидропиримидиндиона-4,6 общей ф-лы $R'R^2CCON(R^3)CH_2NHCO$, где $R'$ — моноциклич. карбоциклич. группа или алкенил, имеющий ⩽ 3 атомов C, $R^2$ — алкил или алкенил, имеющий ⩽ 3 атомов C, $R^3$—H или алкил, содержащий ⩽ 4 атомов C, получают восстановлением соединений общей ф-лы $R'R^2CCON(R^3)CH(OR^4)NHCO$, где $R^4$ — алкил, алкенил или аралкил. 2 *г* 2-этокси-5-фенил-5-этилгексагидропиримидиндиона-4,6 в 250 *мл* спирта перемешивают с 1 *г* скелетного Ni 5 час. при 50 *ат* $H_2$ и 90°. Смесь охлаждают до 75°, фильтруют. Фильтрат упаривают и охлаждают. Выпавший 5-фенил-5-этилгексагидропиримидиндион-4 (I) отфильтровывают и сушат, т. пл. 281°. Тот же продукт получают из соответствующих других алкоксипроизводных. Описано получение I с применением различных восстановителей (формамида, 98%-ной водн. HCOOH, их смеси; Zn, 50%-ной $CH_3COOH$ и HCl-кислоты), а также 5-фенил-1-метил-5-этилгексагидропиримидиндиона-4,6, т. пл. 185—186, 5-$\Delta^{2'3}$-циклогексенил-5-этилгексагидропиримидиндиона-4,6, т. пл. 268° и 5-фенил-5-метил-гексагидропиримидиндиона-4,6, т. пл. 296°.

Б. Фабричный

**33568 П. Метод производства 4-диметил (диэтил)-аминоациламиноантипиринов. Такахаси, Огу** [Нихон синъяку кабусики кайся]. Японск. пат. 3683, 23.06.54

На аминоантипирин действуют α-галогенацилгалогенидом и получают 4-α-галогенациламиноантипирин,

который конденсируют с диметил- или диэтиламином и получают 4-α-диметил-(или диэтил)-аминоациламиноантипирин. Пример. Получение 4-хлорацетиламиноантипирина (I). В 24 *г* сульфата 4-аминоантипирина добавляют избыточное кол-во конц. водн. $NH_3$ и экстрагируют хлороформом, обезвоживают хлороформовый р-р безводн. $K_2CO_3$ и нагревают на бане для удаления $NH_3$. Далее к остатку добавляют р-р 12 *г* $ClCH_2COCl$ в хлороформе, добавляют 25 *г* безводн. $K_2CO_3$ и при встряхивании 3 часа оставляют при ~20°; удаляют хлороформ, к остатку добавляют воды и получают 20 *г* I, т. пл. 198° (из $CH_3OH$). Подобным образом получают следующие соединения: 4-α-бромопропиониламиноантипирин, т. пл. 206°; 4-α-бром-N-бутириламиноантипирин, т. пл. 208°; 4-α-бром-N-валериламиноантипирин, т. пл. 185°; 4-α-бромизовалериламиноантипирин, т. пл. 205°; 4-диметиламиноацетиламиноантипирин, т. пл. 151°; 4-α-диэтиламиноацетиламиноантипирин, т. пл. 111°; 4-α-диметиламинопропиониламиноантипирин, т. пл. 176°; 4-α-диэтиламинопропиониламиноантипирин, т. пл. 79—80°; 4-α-диметиламино-N-бутириламиноантипирин, т. пл. 168°, 4-α-диэтиламино-N-бутириламиноантипирин, т. пл. 119°; 4-α-диметиламино-N-валериламиноантипирин, т. пл. 130°; 4-α-диэтиламино-N-валериламиноантипирин, т. пл. 80°; 4-α-диметиламиноизовалериламиноантипирин, т. пл. 186°; 4-α-диэтиламиноизовалериламиноантипирин, т. пл. 177°. Болеутоляющие и жаропонижающие средства. А. Ф.

33569 П. **2-(Арилсульфамидо)-1,3,4-триазины** (Verfahren zur Herstellung neuer 2-(Arylsulfonamido)-1,3,5-triazine) [Österreichische Stickstoffwerke A.-G.]. Австр. пат. 183758, 10.11.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 11, 7885 (англ.)]

Патентуются 4,6-дизамещ. 2-арилсульфамидотриазины, в которых арил- фенил, замещ. преимущественно в пара-положении на $NH_2$, алкиламино, $NO_2$, ациламино, CN, а в 4 и 6 положениях имеющий алкил- или алкоксигруппу. Обрабатывают 19,4 *г* Na-соли сульфаниламида (I) и 17,2 *г* 2,4,6-триметокси-1,3,5-триазина (II) 100 *мл* $CH_3OH$, содержащими 0,23 *г* Na, смесь кипятят 24 часа, р-ритель выпаривают, остаток растворяют в воде, подщелачивают содой, выпадает 3 *г* **I**; при нейтр-ции маточного р-ра получают 20—21 *г* гидрата 2-сульфаниламидо-4,6-диметокситриазина, т. пл. 137—141° (из водн. $CH_3COOH$), безводн. форма, т. пл. 170—175°. При прибавлении 0,23 *г* Na в 20 *мл* $CH_3OH$ и 1,72 *г* II к 2,14 *г* 4-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NH_2$ (**III**) и 6-часовом кипячении смеси, отгонке р-рителя, прибавлении к остатку 30 *мл* $H_2O$ выпадает 1,45 *г* **II**, из фильтрата при подщелачивании получают 1,25 *г* **III**; при подкислении маточного р-ра образуется 0,4 *г* 2-$N^4$-ацетилсульфаниламидо-4,6-диметокситриазина (**IV**), т. пл. 209—211°. Растворяют 3,29 *г* **IV** в 15 *мл* абс. $CH_3OH$, содержащего 0,23 *г* Na, фильтруют, прибавляют эфир — количественно выпадает Na-соль **IV**, которая дает 30%-ный р-р в $H_2O$ с pH 7. В 7 *мл* горячего абс. $CH_3OH$ растворяют 1,645 *г* **IV** и прибавляют горячий р-р 0,94 *г* *n*-$CH_3NHC_6H_4SO_2NH_2$ (**V**), при охлаждении и прибавлении эфира осаждают **V**-соль **IV**, т. пл. 173—174°, которая дает 1,7%-ный р-р в воде с pH 7 и обладает бактерицидной активностью. Прибавляют к 15,5 *г* **IV** 6 *г* $(C_2H_5)_2NH$ (**VI**) в 25 *мл* $H_2O$, затем 100 *мл* $C_2H_5OH$ и смесь оставляют при низкой т-ре — получают **VI**-соль IV, которая растворима в $H_2O \geqslant 30\%$. Или 3,11 *г* безводн. IV в 60 *мл* горячего абс. $C_2H_5OH$ обрабатывают 2 *г* измельченной безводн. фталевой к-ты (**VII**), смесь кипятят 2 часа, выпавший осадок (72%) перекристаллизовывают из $CH_3COOH$ и переосаждают из $NaHCO_3$=HCl. Получают VII-соль **IV**, т. пл. 214—218° (разл.). О. Магидсон

33570 П. **Способ повышения растворимости пуриновых оснований.** **Риттер, Кунш** (Verfahren zur Steigerung der Wasserlöslichkeit von Purinbasen. Ritter Ludwig, Kunsch Heinz) [HEFA G. m. b. H., Chem.-pharm. Fabrik]. Пат. ФРГ 937725, 12.01.56

Для указанных целей к пуриновому основанию прибавляют монобензиловый эфир фталевой, масляной, бензойной, никотиновой, миндальной, яблочной, лимонной, молочной, аминоуксусной, янтарной и других к-т. Напр., вносят в 600 *мл* воды 220 *г* кофеина и 282 *г* монобензилфталевого эфира и устанавливают затем желаемый pH. Повышение растворимости этим способом распространяется также на теофиллин, диоксипропилтеофиллин, оксиэтилтеофиллин и др. О. Магидсон

33571 П. **Приготовление инъекционных растворов.** **Судзуки, Мидзугути** [Мидзугути Дзюн]. Японск. пат. 6900, 27.09.55

Указанные р-ры, свободные от вредного побочного действия на организм, готовят введением в инъекционный р-р в-в, имеющих в своей структуре CO-группу, конъюгированную с двойной —C=C-связью, и удалением образовавшихся соединений из указанных в-в с пирогенными примесями, входящими в инъекционный р-р. Такими соединениями могут быть нингидрин, 2,6-дихлорхинонимид (I) и др. Констатировать отсутствие пирогенных примесей после обработки инъекционных р-ров можно с помощью спектрографа или полярографа. Пример: в 500 *мл* 20%-ного р-ра глюкозы добавляют 0,1 *г* I при 28—30°, ведут р-цию в течение 3 час., иногда встряхивая, еще 3 часа держат при 76—80° до легкого посинения р-ра, вводят 1 *г* активированного C, через 30 мин. фильтруют при 40° и получают прозрачный инъекционный р-р глюкозы. А. Фрадкин

33572 П. **Получение водных растворов труднорастворимых в воде лекарственных веществ.** **Эрхарт, Кросс** (Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von in Wasser schwer löslichen Arzneimietteln. Ehrhart Gustav, Kroß Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 940060, 08.03.56

Для получения водн. р-ров труднорастворимых в воде лекарственных в-в, напр. прогестерона и дезоксикортикостерона, к р-ру добавляют в-ва типа 1,2-диметил-3-фенилпиразолона-(5) (I). Р-ры I близки по своему pH к нейтр. точке, поэтому пригодны для инъекций. 10 *г* 1-фенил-2,3-диметил-4-диметилпиразолона-(5) после прибавления 10 *г* I растворимы в 60 объемн. ч. воды; 5 *г* диэтилаллилацетамида (II) и 25 *г* I растворяют в воде до 60 объемн. ч. и получают 8%-ный р-р, в то время как обычная растворимость II составляет 1 : 120; 25 *мг* прогестерона растворяют в 5 *мл* 50%-ного водн. р-ра I при нагревании. При охлаждении р-р не кристаллизуется, стабилен и годен для инъекции; аналогично получают р-ры дезоксикортикостерона и кортизона. Е. Зиллер

33573 П. **Бактерицидный и вяжущий препарат.** **Бер** (Keimtötende und hauthärtende Mittel. Bähr Johann) [Elfriede Ella Bähr, geb. Sohnadt]. Пат. ФРГ 939949, 08.03.56

В качестве указанного препарата предложены продукты конденсации альдегидов ($CH_2O$, $CH_3CHO$ и др.) с оксиальдегидами или кетонами, имеющими < 8 атомов C. К смеси 100 *г* альдоля и 400 *г* 36%-ного формалина прибавляют за 3 часа при 50° и при размешивании 100 *г* известкового молока (30 *г* $Ca(OH)_2$ и 70 *г* воды), фильтруют, отгоняют 40 *г* формалина и 200 *г* воды и прибавляют по охлаждении 15 *г* $NaHSO_3$; получают ~ 450 *г* водн. р-ра препарата, который применяют для лечения грибковых заболеваний кожи (смесь 100 *г* препарата с 100 *мл* воды) и солнечных ожогов (смесь 100 *г* препарата с 2 *г* тилозы и 10 *г* полиэтиленхлорида). К смеси 72 *г* $(C_2H_5)_2CO$ и 450 *г* формалина медленно прибавляют при 70—90° и при размешивании 20 *г* этаноламина, оставляют на 4 часа при охлаж-

дении и прибавляют 52 *г* $NaHSO_3$; полученный препарат смешивают с 25 *г* Na-соли полиакриловой к-ты и 30 *г* додецилового спирта и в таком виде применяют для лечения эпидермофитии и успокоения зуда.

А. Травин

**33574 П. Способ превращения бактериостатических веществ в гелеобразное состояние. Буш** (Verfahren zur Überführung von bakteriostatisch wirkenden Stoffen in Gelform. Busch Josef), Пат. ФРГ 944750, 21.06.56

Загущенные препараты пенициллина, стрептомицина (I) и других бактериостатич. в-в получают взаимодействием их с хлоргидратом *бис*-(2-метил-4-аминохинолил)-6-карбамида (II) и другими аналогичными соединениями хинолинового ряда. В 100 *мл* 1%-ного р-ра II вводят при помощи шприца под умеренным давлением суспензию 1 млн. ед. новоциллина (III) в 5 *мл* воды; через несколько часов образуется прозрачный гель. К 1 *мл* того же р-ра II каплями прибавляют суспензию III (300 тыс. ед.) в 1,5 *мл* воды; наряду с небольшим кол-вом нерастворимого соединения II с III, образуется гель, в котором взвешено значительное кол-во III; тиксотропные свойства суспензии позволяют вводить ее в шприц через тончайшие иглы. Р-р I любой конц-ии вводят в виде слоя в нижнюю часть р-ра II, и жидкости смешивают посредством внезапного толчка; при этом мгновенно образуется гель. Быстрое образование геля имеет место также при введении р-ра I или *n*-аминосалициловой к-ты в р-р II при помощи шприца.

А. Травин

**33575 П. Способ получения болеутоляющего средства, применяемого в ветеринарии. Кларк, Парри, Роз** (Förfarande för framställning av veterinära bedövningsmedel. Clark G. H., Parry H. B., Rose F. L.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Шведск. пат. 149857, 3.05.55

100 *г* 2-(β-нафтокси)-этанола диспергируют в воде, содержащей диспергирующее в-во и 5—75 *г* одного или нескольких производных свободной барбитуровой к-ты общей ф-лы (R)(R')CCONHC(=X)N(R'')CO, где R и R' — углеводородные остатки, R'' — H или углеводородный остаток, X — O или S.

Б. Фабричный

**33576 П. Способ получения пригодных для инъекций препаратов сложного фенилового эфира *n*-аминосалициловой кислоты** (Fremgangsmåde til fremstilling af et injincerbert præparat of fenyesteren of p-aminosalicylsyre) [Lovens Kemiske Fabrik ved A. Kongsted]. Датск. пат. 80223, 5.12.55

Фениловый эфир *n*-аминосалициловой к-ты (I, эфир) измельчают так, что ⩾80 вес. % I имеет размер частиц ⩾5 μ, эти частицы покрывают тонким слоем поверхностноактивного в-ва (ПАВ), напр. эфиром полиоксиэтиленгекситта с жирной к-той, и суспендируют в водн. среде. Покрытие частиц производят, смачивая их р-ром ПАВ в р-рителе, который затем удаляют испарением. К водн. среде добавляют в-во, повышающее вязкость, и буферное в-во, поддерживающее pH среды в пределах 5,5—6,5. 500 *г* I, размолотого в спец. мельнице до вышеуказанной величины частиц, смешивают с таким же объемом равных кол-в полиоксиэтиленсорбитмоноолеата и эфира; к полученным кристаллам после их высушивания на водяной бане прибавляют 5 *г* упомянутого твердого ПАВ. Обработанные таким образом кристаллы суспендируют в стерилизованной среде следующего состава: Na-карбоксиметилцеллюлоза 5 *г*, Na-(этилмеркур)-тиосалицилат 0,3 *г*; изотонич. фосфатным буферным р-ром (pH 6) объем доводят до 1,5 *л*. Кристаллы, полученные, как указано выше, можно суспендировать также и в среде следующего состава: Na-альгинат 8,0 *г*, N-(этилмеркур)-тиосалицилат 0,3 *г*, полиэтиленгликоль-400-моностеарт 0,3 *г*, полиэтиленгликоль-400-дистеарат 0,3 *г* изотонич. фосфатным буферным р-ром объем доводят до 1,5 *л*. Цифра «400» указывает приблизительный мол. вес полиэтиленгликоля, применяемого для получения взятых стеаратов.

Б. Фабричный

**33577 П. Лекарственное средство против шистозомиаза** (Treatment of schistosomiasis) [Burroughs Wellcome & Co. (Aust.) Ltd]. Австр. пат. 167319, 12.04.56

Фармацевтический препарат для лечения шистозомиаза содержит в качестве активного компонента 1,4-*бис*-(*n*-диметиламинофенокси)-бутан, 1,6-*бис*-(*n*-диметиламинофенокси)гексан или их соли, наряду с нейтральными составными частями.

Л. Михельсон

**33578 П. Способ получения присыпки для ран, содержащей антибиотики. Вебер** (Verfahren zur Herstellung eines antibiotischen Wundpuders. Weber Helene, geb. Wolf). Пат. ФРГ 945863, 19.07.56

Один или несколько белковоподобных антибиотиков, устойчивых к высоким т-рам (субтилин, тиротрицин, грамицидин и др.), адсорбируют на органич., способном к набуханию, носителе (производные целлюлозы, эфиры полигалактуроновой к-ты, полимеризаты пирролидина, трагант или желатина) и путем высушивания полученной массы превращают в стабильный комплекс. 10 *кг* эфира полигалактуроновой к-ты смачивают таким кол-вом стерильного фильтрата культуры *Bac. subtilis*, которое по своему антибиотич. действию на золотистый стафилококк отвечает 12 *г* очищ. сухого субтилина. После сушки массу перемалывают в порошок и нагревают до т-ры, убивающей споры. Таким же образом 10 *кг* гликолята целлюлозы обрабатывают спирт. р-ром 10 *г* тиротрицина.

Л. Михельсон

**33579 П. Способ приготовления массы для пилюль. Холле, Хуммель** (Verfahren zur Herstellung einer Pillengrundmasse. Holle Kurt, Hummel Otto) [Zellstoffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 944581, 21.06.56

Смесь 10 *кг* сухих дрожжей *Torula* и 50—100 *л* воды нагревают короткое время при 80—90°, отделяют экстракт на сепараторе, повторяют ту же операцию еще раз и упаривают объединенный экстракт; получают 3,8 *кг* 75%-ного концентрата. Аналогично, кипячением 10 *кг* дрожжей с 100 *л* $CH_3OH$ (или спирта) или с 100 *л* смеси $CH_3OH$ (или спирта) и воды (1 : 1) получают соответственно 2,75 *кг* 80%-ного и 3,4 *кг* 75%-ного экстракта. Полученный тем или другим способом экстракт смешивают (в кол-ве 10 *кг*) с 30 *кг* сухих дрожжей *Torula* и 160 *л* воды и высушивают на вальцовой или распылительной сушилке. При получении экстракта дрожжи могут быть подвергнуты плазмолизу или автолизу. При извлечении дрожжей высокопроцентным $CH_3OH$ или спиртом из экстракта может быть выделен эргостерин.

А. Травин

**33580 П. Антисептический клейкий материал для зубной практики. Хит, Лоренс, Колар** (Antiseptic dental plate adhesive. Heath Clifford L., Lawrence Carl A., Kolar Hugo R.) [James L. Younghusband]. Канадск. пат. 512814, 10.05.55

Указанный гермицидный материал состоит из 0,2% 8-оксихинолина, 36% фармакопейного (Ф)-вазелина (Фармакопея, США), 12,5 ч. Ф. минер. масла, 1,5 ч. безвредной красной краски, 48,8% камеди карайя и небольшого кол-ва ароматизирующего в-ва; в другом варианте состав содержит: 0,033—3% 8-оксихинолина, 26 — 51% Ф. вазелина, 35—60% Ф. камеди карайя и столько же обычной камеди карайя. Ф. минер. масло добавляют в достаточном кол-ве, чтобы сообщить клейкому продукту полутвердую пастообразную консистенцию.

Л. Михельсон

**33581 П. Производные N-изобутилнорморфина. Кларк** (N-isobutylnormorphine compounds. Clark

Robert L.) [Merck & Co., Inc.] Пат. США 2741614, 10.04.56

Взаимодействием норморфина (I) с *изо*-$C_4H_9J$ (II) получают N-изобутил-I (III), который при ацилировании ангидридами карбоновых к-т превращают в 3,6-диацетил-III (IV), 3,6-дипропионил-III и 3,6-дибутирил-III. Предложен также способ получения солей III и его диацильных производных с соляной, бромистоводородной, серной, уксусной, винной, лимонной и другими к-тами. Смесь 6 *г* **I**, 2,68 *г* $NaHCO_3$, 4,05 *г* **II** и 100 *мл* *н*-$C_3H_7OH$ кипятят при размешивании 24 часа, фильтруют, упаривают досуха в вакууме, извлекают $CHCl_3$ (остается небольшое кол-во нерастворившегося в-ва), профильтрованную вытяжку упаривают досуха и остаток растирают с эфиром; получаемый при этом кристаллич. продукт объединяют с остатком после извлечения $CHCl_3$ (см. выше) и извлекают 8 час. эфиром в аппарате Сокслета; получают **III**, т. пл. 209—210° (из абс. сп.), $[\alpha]^{25}D$ — 140°. Р-р 1,5 *г* **III** в 20 *мл* абс. спирта подкисляют р-ром HCl (газ) в спирте и прибавляют 30 *мл* эфира; получают хлоргидрат **III**, который очищают кристаллизацией из $CH_3OH$. Смесь 1,5 *г* III и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1,5 часа, упаривают досуха в вакууме, прибавляют ~3 *г* льда и подщелачивают $NH_4OH$; получают **IV**, который очищают кристаллизацией из абс. спирта. А. Травин

**33582 П. N-Замещенные производные дигидронорморфина. Кларк** (N-substituted dihydronormorphine compounds. Clark Robert L.) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2741612, 10.04.56

Взаимодействием дигидронорморфина (I) с галоидными алкилами получают N-*н*-пропил-I (II), N-изобутил-I (III), N-аллил-I (IV) и N-металлил-I (V). Синтез II и III осуществлен также каталитич. гидрированием соответственно N-аллил-(VI) и N-металлилнорморфина (VII). При ацилировании **II—V** ангидридами карбоновых к-т получают соответствующие 3,6-диацетил-, 3,6-дипропионил- и 3,6-дибутирилпроизводные. Предложен также способ получения солей **II—V** и их 3,6-диацильных производных с соляной, бромистоводородной, серной, уксусной, винной, лимонной и другими к-тами. Препараты являются антагонистами морфина. Смесь 4 *г* I, 1,28 *мл* $CH_2{=}CHCH_2Br$, 1,79 *г* $NaHCO_3$ и 50 *мл* абс. спирта кипятят при размешивании 17 час., отгоняют р-ритель в вакууме, остаток дважды извлекают $CHCl_3$, вытяжку упаривают досуха, остаток растворяют в $CH_3OH$ и хроматографируют на $Al_2O_3$; адсорбат элюируют $CH_3OH$, элюат упаривают и остаток растворяют в спирт. р-ре газообразного HBr; получают бромгидрат **IV** (**IVa**), т. пл. 263—265° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —113° ($c = 0,5$, в абс. сп.). Водн. р-р **IVa** подщелачивают $NH_4OH$ и извлекают эфиром; получают **IV**, т. пл. 179—180° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —170° ($c = 1$, в сп.). Р-р 0,7 *г* **IV** в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают ~2,5 часа при ~100°, упаривают почти досуха в вакууме и остаток растворяют в теплом спирт. р-ре винной к-ты; получают тартрат 3,6-диацетил-IV, т. пл. 107—113° (полугидрат, из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —76° ($c = 0,78$, в абс. сп.). Р-р 15,5 *г* **VI** в 150 *мл* 50%-ной $CH_3COOH$ гидрируют над 0,75 *г* $PdCl_2$ при 25—35° и давл. ~3 *атм* и фильтрат подщелачивают $NH_4OH$; получают **II**, т. пл. 231—232° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —150° ($c = 0,4$, в абс. сп.); хлоргидрат, т. пл. 147—149° (моногидрат, из абс. сп.), $[\alpha]^{25}D$ —113,5° ($c = 1,5$, в абс. сп.). Смесь 6 *г* норморфина, 2,68 *г* $NaHCO_3$, 2,3 *мл* $CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl$ и 100 *мл* абс. спирта кипятят при размешивании 74 часа, фильтруют, упаривают в вакууме, остаток дважды извлекают $CHCl_3$, вытяжку упаривают досуха и растирают с эфиром; твердый осадок растворяют в смеси ацетон-$CH_3OH$ (1 : 1), обрабатывают углем и фильтрат упаривают; получают **VII**, т. пл. 216°. Р-р 325 *мг* **VII** в 20 *мл* 50%-ной $CH_3COOH$ гидрируют над 0,1 *г* $PdCl_2$ при 25° и давл. ~3 *атм*; после обычной обработки получают III, т. пл. 194—195° (из абс. сп.). $[\alpha]^{25}D$ —156° ($c = 0,99$, в сп.). А. Травин

**33583 П. N-Замещенные производные дезоксиноркодеина. Кларк, Пфистер III** (N-substituted desoxynorcodeine compounds. Clark Robert L., Pfister III Karl) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2741610, 10.04.56

Взаимодействием дезоксинордкодеина (I) с галоидными алкилами получают N-*н*-пропил-I (II), N-изобутил-I, N-аллил-I (III) и N-металлил-I. Исходными в-вами для синтеза **II** и **III** могут служить также N-*н*-пропил- и N-аллилноркодеин (**IV**); при их р-ции с арилсульфохлоридами образуются соответствующие 6-арилсульфонилпроизводные норкодеина, которые с $LiAlH_4$ превращаются в дезоксисоединения. Предложен также способ получения солей N-замещ. производных **I** с соляной, бромистоводородной, серной, уксусной, винной, лимонной и другими к-тами. Препараты являются антагонистами морфина. К нагретому до кипения р-ру 7,8 *г* BrCN в 25 *мл* $CHCl_3$ прибавляют за 1 час при размешивании р-р 19 *г* дезоксикодеина в 45 *мл* $CHCl_3$, кипятят 4 часа, прибавляют по охлаждении 400 *мл* эфира, фильтруют и упаривают в вакууме до небольшого объема; получают N-циан-I (**V**), т. пл. 149—150° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —130° ($c = 0,75$, в абс. сп.). Смесь 33 *г* **V**, 128 *мл* лед. $CH_3COOH$, 45 *мл* конц. HCl и 900 *мл* дистил. воды нагревают 90 час. при 90°, обрабатывают активированным C, подщелачивают $NH_4OH$ и извлекают эфиром; получают I, т. пл. 85—86° (из эф.), $[\alpha]^{25}D$ —59° ($c = 1,2$, в абс. сп.). Смесь 4 *г* I, 1,78 *г* $NaHCO_3$, 2,52 *г* *н*-$C_3H_7J$ и 50 *мл* абс. спирта кипятят при размешивании 24 часа, фильтруют, упаривают в вакууме и остаток извлекают эфиром; получают **II**, который превращают в бромгидрат, т. пл 281—283°, $[\alpha]^{25}D$ —34° ($c = 0,8$, в сп.). Смесь 35 *г* норморфина (**VI**), 7,95 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$ и 350 *мл* $CHCl_3$ нагревают 3,5 часа при 110° в запаянной трубке, фильтруют, твердый осадок извлекают $CHCl_3$, вытяжку упаривают в вакууме, остаток растирают с 75 *мл* эфира, выдерживают 2 часа при 0°, фильтруют, твердый осадок извлекают 15 час. эфиром в аппарате Сокслета, вытяжку упаривают в отсутствие воздуха до начала кристаллизации и оставляют на 15 час. при 0°; получают N-аллил-**VI** (**VII**), т. пл. 208—209°. К р-ру 1 *экв* $C_6H_5(CH_3)_3NOH$ (полученному смешением эквивалентных кол-в фенилтриметиламмонийхлорида и $C_2H_5ONa$ в спирте и фильтрацией NaCl в спирте прибавляют 1 *экв* **VII**, отгоняют до т-ры 120° в парах, прибавляют по охлаждении 1,2 *экв* $CH_3COOH$, отгоняют с паром, дистиллят подщелачивают р-ром NaOH и извлекают $CHCl_3$; получают **IV**. К охлажденному до —10° р-ру 3,25 *г* **IV** в 3,2 *мл* $C_5H_5N$ прибавляют 2,2 *г* 4-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в 2,2 *мл* $C_5H_5N$, оставляют на 4 часа при 0°, выливают в 110 *мл* воды, содержащей 1,5 *г* $NaHCO_3$, декантируют, смолообразный остаток промывают водой и извлекают $CHCl_3$. Вытяжку (промытую водой, р-ром $NaHCO_3$ и водой) упаривают в вакууме, остаток растворяют в эфире и к р-ру прибавляют избыток р-ра HBr (газ) в спирте; получают бромгидрат 6-(*n*-толуолсульфонил)-**IV** (**VIII**, основание), т. пл. 145—146° (из $CH_3OH$); р-р последнего в воде подщелачивают и извлекают эфиром; получают **VIII**, т. пл. 110—111°. К р-ру 0,6 *г* $LiAlH_4$ в 30 *мл* очищ. тетрагидрофурана (**IX**) прибавляют р-р 2 *г* **VIII** в 20 *мл* **IX**, кипятят 4 часа, прибавляют 50 *мл* эфира, обрабатывают водой, фильтруют, твердый осадок растворяют в эфире, высушивают $MgSO_4$ и упаривают; получают III, т. пл. 75—77° (из эф.), $[\alpha]^{25}D$ —98° ($c = 1$, в абс. сп.). А. Травин

**33584 П. Соединения теофиллина с производными щелочноземельных металлов и жирными кислотами.**

**Отто, Гергели** (Verfahren zur Herstellung von neuen Theophyllin-Erdalkali-Fettsaure-Verbindungen. Otto Walter, Gergely Gerhard). Австр. пат. 183761, 10.11.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 11, 7851 (англ.)]

Обрабатывают теофиллин (I) или его соли при 20—100° насыщ. или ненасыщ. жирными к-тами с 12—18 атомами С или такими компонентами, которые могут образовать жирные к-ты, и щел.-зем. соединениями в присутствии р-рителей или диспергирующих средств. Растворяют 180 *г* I, 280 *г* олеиновой к-ты, 80 *г* NaOH при перемешивании в воде и прибавляют 100 *г* $MgCl_2$ в малом кол-ве воды, смесь при непрерывном перемешивании нагревают до начала кипения и оставляют охлаждаться. Получают аморфный осадок, содержащий 13,3% N. Аналогично из стеариновой к-ты, I и CaO или лауриновой к-ты, I и MgO получают соединения состава $R_2X.XY_2$ и RXY, где R — теофиллиновая группа, X — щел.-зем. ион, Y — анион жирной к-ты.

О. Магидсон

**33585 П. Способ получения амина ряда лизергиновой кислоты** (Verfahren zur Darstellung eines Amins der Lysergsäurereihe) [Sandoz A.-G.]. Швейц. пат. 299597, 16.08.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 8, 5781 (англ.)]

Прибавляют 1 *г* эргокристина в 15 *мл* этилморфолина (I) в течение 10 мин. при 70° к 1 *г* $LiAlH_4$ (II), суспендированному в 50 *мл* I, перемешивают 2 часа, отгоняют II в вакууме, избыток II разрушают влажным эфиром, прибавляют 20 *мл* воды, отделяют эфирный слой, водн. слой извлекают 3 раза по 100 *мл* эфира, соединенные эфирные вытяжки сушат над KOH, отгоняют р-ритель, остаток 0,9 *г* вымывают $CHCl_3$, содержащим 0,5% спирта. По отгонке р-рителя остается 0,4 *г* полиамина, который после перекристаллизации из 10 *мл* ацетона образует прямоугольные чешуйки чистого полиамина ф-лы $C_{35}H_{49}N_5$, т. пл. 144°, $[\alpha]^{20}D$ −24° ($c = 0{,}3$, $C_5H_5N$), который дает синюю р-цию Келлера, характерную для производных дигидролизергиновой к-ты. Применяется как ценный фармацевтич. полупродукт.

О. Магидсон

**33586 П. Получение спиртов (ряда витамина А)** (Producing alcohols) [N. V. Philips Gloeilampenfabrieken]. Австрал. пат. 167315, 12.04.56

Патентуется способ получения спиртов, имеющих ф-лу $R[CH{=}CHC(CH_3){=}CH]_nCH_2OH$ (I), где R — 1,1,3-триметилциклогексен-2-ил-2, $n = 1$ или 2, из галоидангидридов к-т $R[CH{=}CHC(CH_3){=}CH]COR'$ (II), где R — тот же радикал и R′ — галоид. Для превращения II в I пользуются обычными методами превращения галоидангидридов к-т в первичные спирты.

А. Травин

**33587 П. Метод получения новых производных витамина $B_1$. Мацукава, Маки** [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1484, 20.03.54

Патентуется получение производных витамина $B_1$ с алкильными или аралкильными эфирами алкил- или аралкилтиосульфокислот. Пример: на 50 *мл* 50%-ного спирта берут 0,5 *г* аллилового эфира аллилтиосульфокислоты и 1 *г* витамина $B_1$, поддерживают pH 8 (р-р NaOH) и при 60° отгоняют в вакууме спирт. Оставшийся водн. р-р несколько раз экстрагируют эфиром, экстракт сушат, отгоняют эфир и получают производное витамина $B_1$, т. пл. 132—133° (из бзл.), не изменяющееся от $O_2$, не расщепляющееся в кишечнике и хорошо усваиваемое.

А. Фрадкин

**33588 П. Очистка и разделение витаминов группы $B_{12}$ адсорбционной хроматографией. Бернхауэр, Фридрих** (Reinigung und Trennung von Vitaminen der $B_{12}$-Gruppe durch Adsorptionschromatographie. Bernhauer Konrad, Friedrich Wilhelm) [Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 951162, 25.10.56

Концентраты, получаемые по пат. ФРГ 922126 и 941150 (РЖХим, 1957, 5936, 64612), делят на колонке с $Al_2O_3$, причем проявление хроматограммы производят в присутствии цианидов или HCN при pH 6—8, а вымывающей жидкостью служат ацетон, диоксан и другие, к которым прибавляют воду в кол-ве, возрастающем по мере проявления. Витамины вносят в адсорбционную колонну в виде препаратов на кизельгуре или порошке целлюлозы. Приведены кривые хода адсорбции и разделения компонентов.

О. Магидсон

**33589 П. Способ получения стабильного соединения витамина $K_5$** (Verfahren zum Herstellen einer haltbaren Verbindung des Vitamins $K_5$) [Nordmark-Werke G. m. b. H.]. Швейц. пат. 294889, 16.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7734 (нем.)]

Ацетилированием OH и $NH_2$ в 1-окси-2-метил-4-аминонафталине (витамин $K_5$) получают 1-ацетокси-2-метил-4-ацетиламинонафталин, т. пл. 194° (из 50%-ного спирта).

О. Магидсон

**33590 П. Способ получения пиридоксина** (Fremgangsmåde til fremstilling af pyridoxin) [A/S Sadolin & Holmblad]. Датск. пат. 80971, 14.05.56

Соединения общей ф-лы $\overline{OCH(OR)C(CH_2OR')}{=}$ ${=}C(CH_2OR'')C(OR)CH(CH_3)\cdot NHR'''$, где R — алкил или циклоалкил, содержащий ⩽6 атомов C, R′, R″ и R‴ — H или ацил, подвергают в случае надобности омылению щелочью, а затем гидролизу и конденсации в кислой среде. Смесь 2-(α-ацетиламиноэтил)-3,4-*бис*-(ацетоксиметил)-2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана (2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран — I), 2-(α-ацетиламиноэтил)-3-ацетоксиметил-4-оксиметил-I, 2-(α-ацетаминоэтил)-3-оксиметил-4-ацетоксиметил-I и 2-(α-ацетиламиноэтил)-3,4-*бис*-(оксиметил-I) [эта смесь получается, напр., при электролизе спирт. р-ра 2,5 *г* 2-(α-ацетиламиноэтил)-3,4-*бис*-(ацетоксиметил)-фурана в присутствии $NH_4Br$] омыляют кипячением с 8,5 *мл* 3 н. NaOH до 2-(α-аминоэтил)-3,4-*бис*-(оксиметил)-I и 1,81 *г* полученного в-ва кипятят 30 мин. с 15 *мл* 1 н. HCl, смесь упаривают досуха в вакууме, остаток кристаллизуют из 99%-ного спирта. Получают 1,31 *г* хлоргидрата пиридоксина ф-лы HCl. $\overline{N{=}C(CH_3)C(OH){=}C(CH_2OH)}$-$C(CH_2OH){=}CH$, выход 82%, т. пл. 207—209°.

Б. Фабричный

**33591 П. Способ получения гидрированных формилптероиновых кислот. Брокман, Рот** (Verfahren zur Herstellung von hydrierten Formylpteroinsäuren. Brockman John A., jun, Roth Barbara) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 941848, 19.04.56

В доп. к пат. 910892 (РЖХим, 1957, 100846) гидрированные формилптероиновые к-ты (I), напр. тетрагидро-$N^{12}$-I или их амиды действием щел. средств в водн. среде при pH 10—13 при 80—100° перегруппировывают в щел. соль тетрагидро-$N^7$-I (II) или в их производные и из них выделяют свободные I через Ca-соли. Перед осаждением Ca-соли II или ее аминокислотного амида их растворяют в щелочи при pH 8, к р-ру прибавляют водорастворимую Ca-соль, отфильтровывают примеси, выпавшие в виде Ca-солей, и из фильтрата выделяют осаждением требуемую Ca-соль. Пример. 100 *г* птероилглутаминовой к-ты в 650 *мл* 90%-ной HCOOH нагревают 1 час при 40—50°. По охлаждении до ~20° прибавляют 5 *г* аскорбиновой к-ты и 3 *г* окиси платины и гидрируют смесь до поглощения ею 2 молей $H_2$. Отделяют фильтрованием от катализатора и фильтрат оставляют стоять 64 часа. Выливают в 9000 ч. воды, содержащей 1400 ч. $NaHCO_3$. Полученный р-р (~10 000 г) содержит, как показали биологич. испытание, 16 ч. в-ва с активностью цитро

ворум-фактора. Прибавляют NaOH до получения pH, равным 12; нагревают р-р 1 час при 95°, охлаждают и уксусной к-той нейтрализуют до pH 7. После этого р-р содержит 41 ч. в-ва с указанной активностью.

Л. Михельсон

33592 П. **5-Формил-5,6,7,8-тетрагидроптероиновая кислота, ее амиды и способ их получения. Шайв** (5-formyl-5,6,7,8-tetrahydropteroic acid and amides thereof and method of preparing same. Shive William) [Research Corp.]. Пат. США 2741608, 10.04.56

Патентуется указанная к-та (**I**) и ее производные, в которых остаток I соединен пептидной связью с глутаминовой к-той (**II**) или с группой молекул **II** (от 1 до 8), связанных по типу полипептидов. Эти соединения получают формилированием и каталитич., хим. или электрохим. восстановлением соответствующих производных птероиновой к-ты, причем обе операции осуществляют одновременно или в две стадии при указанной выше или обратной последовательности. Смесь 1 *г* фолевой к-ты (**III**), 2 *мл* HCOOH и 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час при ~40° и упаривают в вакууме; полученную таким образом неочищ. 5-формил-III (**IV**), суспендируют в 4 *мл* воды, прибавляют 4 *г* аскорбиновой к-ты (**V**), нейтрализуют твердой содой до pH 7,3, гидрируют над Pt (из 0,2 *г* $PtO_2$) при 3 *атм* до поглощения 1 *моль-экв.* $H_2$, фильтруют и нагревают 1 час в автоклаве при 120°; полученный р-р препарата в отличие от **III**, метил-**III** и **IV** стимулирует рост *Leuconostoc citrovorum.* Р-р 2,5 *г* **III** в 50 *мл* HCOOH гидрируют над Pt (из $PtO_2$) до поглощения 2 *моль-экв.* $H_2$, фильтрат упаривают досуха в вакууме при ~20°, остаток растворяют в 50 *мл* 20%-ного р-ра **V** при pH 7 и нагревают 1 час в автоклаве; хроматографией на «флоризиле» выделяют 1,3 *г* активного в-ва в твердом виде, которое растворяют в небольшом кол-ве воды и хроматографируют на «магнезоле», обработанном р-ром $CaCl_2$; получают 0,2 *г* Ca-соли препарата. Р-р 0,5 *г* **IV** в 50 *мл* воды гидрируют в присутствии 2 *г* **V** при pH 7 над Pt (из $PtO_2$), нагревают 1 час в автоклаве, к фильтрату добавляют 60 *мл* спирта и хроматографируют последовательно на $Al_2O_3$ и крахмале; выделяют 5,5 *мг* активного в-ва. Активное в-во получают также при хим. и электрохим. восстановлении **IV**: 1) к смеси 0,1 *г* **IV**, 0,4 *г* **V** и 8 *мл* воды прибавляют $Na_2CO_3$ до растворения **IV**, вносят 0,4 *г* $Na_2S_2O_4$, прибавляют воды до объема 10 *мл*, подкисляют разб. HCl до pH 3,5 и нагревают 50 мин. в автоклаве при 120° и давл. ~1 *атм*; 2) к суспензии 0,1 *г* **IV** и 0,4 *г* **V** в 10 *мл* абс. спирта прибавляют 50 *мг* Na, нагревают 1 час при 60—80°, кипятят 20 мин., разбавляют равным объемом воды, нейтрализуют до pH 7,2 и нагревают 1 час в автоклаве при 120° и давл. ~1 *атм*; 3) к суспензии 0,1 *г* **IV** и 0,4 *г* **V** в воде добавляют $Na_2CO_3$ до pH 4, вносят 0,1 *г* $NH_4Cl$ и 0,05 *г* Zn-пыли и оставляют на 2 часа при ~20°; 4) р-р 0,05 *г* **IV** и 0,2 *г* **V** в 50 *мл* разб. $NH_4OH$ подвергают действию тока в электролизере с ртутным катодом и платиновым анодом при напряжении 8 *в* и силе тока ~25 *ма*, подщелачивают анолит разб. р-ром $NH_4OH$; через 2 часа католит нейтрализуют **V** и нагревают 1 час в автоклаве при 120° и давл. ~1 *атм*. Р-р 200 γ 5-формилптероиновой к-ты и 2000 γ **V** в воде нейтрализуют $Na_2CO_3$, разбавляют водой до 2 *мл*, гидрируют 2 часа над 1 *мг* Pt (из $PtO_2$) при ~20° и давл. ~2 *атм* и нагревают 1 час в автоклаве при 120° и давл. ~1 *атм*; получают **I**. Аналогично из 5-формил-N-птероил-α-глутамилглутаминовой к-ты получают смесь моноглутамил- и ди-α-глутамил-I, а из 5-формил-N-птероил-ди-(γ-глутамил)-глутаминовой к-ты — смесь моноглутамил-, ди-α-глутамил- и три α-глутамил-I. Р-р 886 *мг* птероилглутаминовой к-ты в 50 *мл* 98%-ной HCOOH гидрируют над 0,1 *г* Pt (из $PtO_2$) при ~20° и давл. ~3 *атм* до поглощения 2 *моль-экв* $H_2$, прибавляют 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, оставляют на 1 час при ~20°, фильтрат упаривают, остаток растворяют в 50 *мл* 0,1 н. NaOH и оставляют на 24 часа при ~20°; получают Na-соль 5,6,7,8-тетрагидро-**IV**.

А. Травин

33593 П. **Способ получения амида никотиновой кислоты. Лустиг** (Process for the preparation of nicotinamide. Lustig Otto). Пат. США 2752355, 26.06.56

Эфиры никотиновой к-ты (к-та **I**) вводят в р-цию с конц. $NH_4OH$ при 10—50° в присутствии Al. Смесь 1000 *г* конц. $NH_4OH$, 220 *г* изопропилового эфира **I** и 9 *г* гранулированного Al перемешивают 12—18 час. при 15—25°, фильтруют и упаривают; получают амид **I**, выход почти количественный, т. пл. 131—133°. Для указанной цели могут быть также использованы метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый, циклогексиловый, тетрагидрофурфуриловый и другие эфиры **I** с одноатомными спиртами.

А. Елина

33594 П. **Диалкиламиноалкильные эфиры диарилизоникотиновых кислот. Криммел** (Dialkylaminoalkyl esters of diarylisonicotinic acids. Krimmel Carl Peter) [G. D. Searle and Co.]. Пат. США 2739152, 20.03.56

Патентуются соединения общей ф-лы C=C(Ar′)N=C(Ar)CH=C—COOANRR″ (кольцо), где Ar и Ar′ — арилы с 6—8 атомами C, A — алкиленовый радикал с 2—8 атомами C, NRR′ — диалкиламиногруппа или N-содержащий насыщ. гетероцикл, соединенный с A через атом N. Кипятят 5 час. 90 *г* 2,6-дифенилизоникотиновой к-ты (**I**) в 1600 *мл* безводн. *изо*-$C_3H_7OH$ с 45 *г* β-диэтиламиноэтилхлорида, фильтруют горячим и дают охладиться, отделением выпавшего осадка, промыванием и высушиванием при 100° получают хлоргидрат β-диэтиламиноэтилового эфира **I**, т. пл. 198—200°. Нагревают 100 *г* **I** и 492 *г* $SOCl_2$ при 100° 30 мин., отгоняют в вакууме избыток $SOCl_2$, остаток растворяют в 880 *мл* горячего бензола, к р-ру прибавляют 57 *г* γ-ди-*н*-пропиламинопропанола и нагревают короткое время, осадок отделяют, промывают 440 *мл* холодного бензола, высушивают при 100° и получают хлоргидрат γ-ди-*н*-пропиламинопропилового эфира **I**, т. пл. 194—196°. Получаемые аминоэфиры могут быть превращены в соли неорганич. и сильных органич. к-т, а также четвертичных аммониевых оснований. Соединения эти расширяют сосуды и обладают антибиотич. и амебоцидным действием.

О. Магидсон

33595 П. **Способ получения метиловых эфиров изоникотиновой кислоты** (Verfahren zur Herstellung des Isonicotinsäurenmethylesters) [F. Hoffmann-La Roche und Co. A.-G.]. Швейц. пат. 302905, 17.01.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 39, 9199 (нем.)]

Гидрируют метиловый эфир 2,6-дихлоризоникотиновой к-ты в ~95%-ном $CH_3OH$ в присутствии $CH_3COOK$ и Pd/C или скелетным Ni при 40 *атм*. $H_2$; т. кип. 96—97°/14 *мм*; выход 90%.

О. Магидсон

33596 П. **Способ получения 7-дегидрохолестерина. Шальтеггер** (Verfahren zur Herstellung von 7-Dehydrocholesterin. Schaltegger Hermann) [Dr. A. Wander A.-G.]. Пат. ФРГ 956509, 17.01.57

Эфиры 7-бромхолестерина (**I**) вводят в р-цию с $NH_3$ в инертном р-рителе с последующим омылением эфирной группы. К 20 *л* кипящего ксилола при одновременном пропускании $NH_3$ прибавляют за 2,5—3 часа р-р 6 *кг* 81,5%-ного бензоата **I** в 8 *л* ксилола; пропускание $NH_3$ начинают еще до прибавления р-ра **I** и следят за тем, чтобы $NH_3$ был в избытке на протяжении всего процесса. Отделяют $NH_4Br$, фильтрат упаривают в вакууме и остаток кристаллизуют из

этилацетата; из трех одинаковых опытов получают 13,8 *кг* 83%-ного 7-дегидрохолестерин-бензоата (II) (68,3%). В опыте при омылении II, приготовленного почти в аналогичных условиях из 20 *г* I, получено 13 *г* смеси стеринов, содержащей (по спектрометрич. определению) 60,5% 7-дегидрохолестерина. А. Елина

**33597 П. Соединения прегнана** (Pregnane compounds) [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 201203, 12.04.56

Для получения терапевтически активных 11,12-дегидросоединений ряда прегнана последние, содержащие в одном из положений 11 или 12 группу OH, а в другом положении из вышеупомянутых — атом галоида, обрабатывают металлом II группы периодической системы элементов в присутствии к-ты или спирта. Л. Михельсон

**33598 П. Способ получения аллопрегнан-3β,17α-диол-диона-11,20, его эфиров и промежуточных продуктов. Розенкранц, Патаки, Дьерасси** (Process for preparation of allopregnane-3β,17α-diol-11,20-dione and esters thereof and intermediates therefor. Rosenkranz George, Pataki John, Djerassi Carl) [American Syntex. Inc.]. Пат. США 2733240, 31.01.56

Эфиры аллопрегнан-3β,17α-диолдиона-11,20 (I) и низших алифатич. к-т и бензойнокислые эфиры обрабатывают $H_2O_2$ в щел. среде для образования соответствующих 16α,17α-оксидосоединений, которые с HBr дают соответствующие 16β-бром-17α-оксисоединения, обрабатываемые дебромирующим в-вом, в качестве которого используют скелетный Ni или $H_2$ в присутствии $Pd/CaCO_3$. Предложен способ получения ацетата 16α-17α-оксидоаллопрегнан-3β-ол-диона-11,20 (II), основанный на обработке ацетата $\Delta^{16}$-аллопрегнен-3β-ол-диона-11,20 (III) с помощью $H_2O_2$ в щел. среде. Патентуется также способ получения 3-ацетата 16α-бром-I обработкой ацетата II с помощью HBr и способ получения 3-ацетата I обработкой скелетным Ni или $H_2$ в присутствии $Pd/CaCO_3$, а также 3-ацетата 16β-бром-I. Р-р 5 *г* 22-изоаллоспиростан-3β-ол-она-11 в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 8 час. в запаянной трубке при 196°. Р-р выливают в воду и экстрагируют эфиром, промывают $NaHCO_3$ и водой до нейтр. р-ции, сушат над $Na_2SO_4$ и упаривают досуха. 4,45 *г* диацетата $\Delta^{20(22)}$-аллофуростен-3β,26-диол-она-11 получают в виде желтого масла. Не очищая, его растворяют при нагревании в смеси из 45 *мл* $CH_3COOH$, 36 *мл* $(ClCH_2)_2$ и 15 *мл* воды. Р-р охлаждают до 15° и обрабатывают по каплям при механич. перемешивании р-ром 1,35 *г* $CrO_3$ в 2,1 *мл* воды и 21 *мл* $CH_3COOH$. После стояния в течение 2 час. при ~20° р-р выливают в воду и отделяют слой $(ClCH_2)_2$. Водн. слой экстрагируют хлороформом и объединенные вытяжки промывают несколько раз водой, сушат над $Na_2SO_4$ и упаривают досуха. Остаток растворяют в смеси 50 *мл* $C_6H_6$ и 200 *мл* гексана и хроматографируют в колонке с 2,50 *г* $Al_2O_3$. Фракции, элюированные бензол-эфиром (30 : 20 и 40 : 10), объединяют и упаривают досуха. После обработки смесью эфир-пентана получают в остатке 1,7 *г* кристаллич. ацетата III с т. пл. 184—185,5°. Р-р 2,47 *г* III в 300 *мл* $CH_3OH$ охлаждают до 10°; приливают туда одновременно по каплям 30%-ный водн. р-р $H_2O_2$ и 20 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, смесь оставляют на ночь в холодильнике. Выливают смесь в воду, собирают остаток, промывают и сушат на воздухе. Перекристаллизацией из $CH_3OH$ с последующим ацетилированием $(CH_3CO)O$ в р-ре $C_5H_5N$ получают с колич. выходом ацетат II, с. т. пл. 236—238°, $[\alpha]D$ +76° (хлф.). Описано получение 3-моноацетата I, т. пл. 167—170°, $[\alpha]D$ +9° (хлф.); I, т. пл. 273—274°. Л. Михельсон

**33599 П. Способ получения $\Delta^7$-андростен-3β,17β-диола** (Procédé de préparation du $\Delta^7$-androstène-3β, 17β-diol) [American Cyanamid Co.]. Швейц. пат. 301958, 1.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 39, 9148 (нем.)]

Восстановлением ди-ацетата 5,7-андростадиен-3β,17β-диола в уксусном эфире $H_2/PtO_2$ получают 7-андростен-3β,17β-диол, т. пл. 193—195°, $[\alpha]^{27,5}D$ −28,4°, $[\alpha]^{27,5}Hg$ −36,9° (абс. сп.) $\alpha Hg/[\alpha]D$ 1,30, диацетат, т. пл. 117—119°. Стероидные гормоны с действием кортизона. О. Магидсон

**33600 П. Способ получения оксикетона** (Verfahren zur Herstellung eines Oxyketons) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 300277, 16.09.54 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 8, 5792 (англ.)]

3,11-Диоксо-21-ацетокси-17(20)-прегнен перемешивают с 0,2 моля $H_2O_2$ в *трет*-бутиловом спирте с последующим сильным облучением проходящим светом в течение 64 час. и прибавлением $OsO_4$ в *трет*-$C_4H_9OH$ в течение первых 16 час. Затем прибавляют $CH_2Cl_2$ (I), смесь встряхивают 6 час. с водн. р-ром $Na_2SO_3$, разбавляют водой, экстрагируют несколько раз с помощью I. Экстракт сушат $Na_2SO_4$, упаривают; остаток растворяют в $C_5H_5N$, прибавляют $(CH_3CO)_2O$, р-ритель отгоняют в вакууме через 16 час. при ~20°; остаток растворяют в I, р-р промывают 1 н. HCl, 0,5 н. $NaHCO_3$ и водой, сушат с помощью $Na_2SO_4$, отгоняют I. Остаток хроматографируют над $Al_2O_3$, применяя бензол, смесь бензол-эфир, эфир и смесь эфир-ацетон. Получают 3,11,20-триоксо-17α-окси-21-ацетоксипрегнан, т. пл. 232—234°, $[\alpha]^{23}D$ 87±4° (с 0,524, $(CH_3)_2CO$). Л. Михельсон

**33601 П. Пенициллиновые соединения и способ их получения. Мюктер, Янсен** (Penicillin compounds and a method of making same. Mueckter Heinrich, Jansen Erich) [Chemie Gruenenthal G. m. b. H.]. Канадск пат. 512709, 10.05.55

Патентуется пенициллиновая соль диалкиламиноалкильного эфира *о*-окси- или *о*-йод-*п*-аминобензойной к-ты (в частности употребляют пенициллин G и диэтиламиноэтиловый эфир *о*-окси-*п*-аминобензойной к-ты), а также соли стрептомицина, или дигидрострептомицина, окситрептомицина, оксидигидрострептомицина, маннозидо-стрептомицина, или их смесь. Последние имеют противотуберкулезную активность, превосходящую в несколько раз активность стрептомицина, и дают эффективную конц-ию стрептомицина в крови на более длительное время, чем равное кол-во стрептомицина. О. Магидсон

**33602 П. Способ получения N,N′-дизамещенной алкилендиаминовой соли пенициллина. Брус, Эдуардс, Апат, Элиас, Меррион, Барнетт, Шоу** (Verfahren zur Herstellung eines N,N′-disubstituierten Alkylendiaminsalzes des Penicillins. Bruce William Fausst, Edwards Charle David, Apat Joseph Klarence, Elias William Frank, Merrion Howard Joseph, Barnett John Oswald, Shaw Daniel Leonhard, jun) [American Home Products Corp.]. Пат. ФРГ 947826, 23.08.56

Получают N,N′-дибензилэтилендиамин-дипенициллин (I) кристаллизацией из избытка формамида (II); выпадающие в форме пластинок кристаллы растирают до 150 μ и добавляют соответствующий носитель, напр., нетоксичную соль карбоксиметилцеллюлозы. К 2 *л* II прибавляют 37 *г* N,N′-дибензилэтилендиамина и нейтрализуют 18,5 *г* $CH_3COOH$. Р-р нагревают до 55° и прибавляют при перемешивании 100 *г* K-пенициллина-G в 300 *мл* 50%-ного водн. II, медленно разбавляют 650 *мл* $H_2O$, охлаждают до 5°, отделяют кристаллы, промывают водой, ацетоном, эфиром и сушат в вакууме. Получают I с насыпным весом 2,5 *мл/г*. Если II содержит $NH_3$, нейтрализуют II к-той до pH 6,8. Полученный в форме игл I, неудобный для инъекций, перекристаллизацией из II может быть превра-

щен в пластинчатую форму: 25 *г* игольчатого **I** растворяют в 500 *мл* **II** при 60° и к р-ру медленно приливают при перемешивании 150 *мл* $H_2O$, охлаждают до 0°, получают квадратные или прямоугольные короткие пластинки. О. Магидсон

**33603 П. Получение прозрачных водных растворов дигидрострептомицина. Сокол** (Production of haze-free aqueous solutions of dihydrostreptomycin and article therefor. Sokol Herman) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2733185, 31.01.56

Предложено готовить большие кол-ва кристаллич. сульфата дигидрострептомицина (**I**) осаждением из водн. р-ра при помощи $CH_3OH$ и дозированное кол-во сухого кристаллич. **I**, хранившегося вне соприкосновения со стеклом, переносить в стеклянный сосуд, внутри покрытый силиконом; по прибавлении туда воды получают прозрачный водн. р-р **I**, не дающий мути, в отличие от р-ра **I** в стекле без силиконового покрытия. Л. Михельсон

**33604 П. Получение стрептограмина** (Herstellung von Streptogramin) [Merck & Co., Inc.]. Пат. ФРГ 945470, 12.07.56

Патентуется новый антибиотик стрептограмин (**I**), приблизительно отвечающий ф-ле $C_{26}H_{33}N_3O_7$, т. пл. ~155°, $[\alpha]^{25}$ *D* — 134°, продуцируемый *Streptomyces graminofaciens*. Способ основан на аэробной ферментации среды, содержащей 0,8% глюкозы, 0,28% триптона (энзиматич. экстракта казеина), 0,24% $K_2HPO_4$, 0,2% $KH_2PO_4$, 0,2% экстракта дрожжей, 0,1% мононатриевой соли глутаминовой к-ты, 0,083% NaCl, 0,05% соевого пептона (папаинового экстракта соевой муки) и 0,0002% $MnCl_2$; pH среды 6,7—6,8. Небольшое кол-во почвы, зараженной микроорганизмом, вносят в 250 *мл* среды и взбалтывают 4 дня при 25°; 10 *мл* культуры переносят в 2 *л* той же среды и после взбалтывания в течение 3 дней при 25° 360 *мл* культуры переносят в 12 *л* среды, которую выдерживают при размешивании (1750 об/мин) и аэрации (¼ объема воздуха в мин.) 24 часа при 25°. Культуру переносят в 600 *мл* среды, ферментируют 48 час. в тех же условиях (размешивание при 120 об/мин), переносят 48 *л* в 2400 *л* среды и продолжают ферментацию в тех же условиях еще 48 час., когда конц-ия **I** в культуральной жидкости достигает 170 *ед/мл* или 17,7 *μг/мл*. Культуральную жидкость отделяют от мицелия, извлекают атилацетатом (⅓ объема) в противоточной системе, экстракт промывают последовательно (по ⅕ объема) фосфатным буфером с pH 9, ацетатным буфером с pH 3,5 и водой, упаривают в вакууме до ~4 *л* и прибавляют тройной объем лигроина; получают 200 *г* неочищ. **I**, из которого приготовляют 10%-ный р-р в $CH_3OH$, обрабатывают р-р 1%-ным р-ром фосфатного буфера с pH 7, выдерживают р-р 18—24 часа при 5°, фильтруют, упаривают до 0,1 объема в вакууме; получают 90 *г* чистого **I**. Подробно охарактеризовано бактериостатич. действие **I** на ряд микроорганизмов. А. Травин

**33605 П. Получение актиномицинов. Шмидт-Кастнер, Боне** (Herstellung von Actinomycinen. Schmidt-Kastner Günter, Bohne Arnold) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ, 944395, 14.06.56

При ферментативном получении актиномицинов (А) предложено применять в качестве составной части питательной среды: а) аминокислоты, содержащие ⩾2 атомов С и их производные; б) оксикислоты, кетокислоты, аминоспирты и другие в-ва, способные в условиях ферментации превращаться в соответствующие аминокислоты; в) олигопептиды. В присутствии в-в группы «а», «б» или «в» избирательно образуются известные А в иных соотношениях, или образуются новые А. При ферментации среды, содержащей на 1 *л* воды 20 *г* глицерина, 5 *г* $KNO_3$, 5,8 *г* *dl*-валина (**I**), 1 *г* $K_2HPO_4$, 2 *г* NaCl, 1 *г* $CaCO_3$, 1 *г* $MgCO_3$ и 0,01 *г* $FeSO_4$, получают смесь актиномицинов $C_1$ (**II**), $C_2$ (**III**) и $C_3$ (**IV**), причем главным продуктом является **II**. При ферментации среды приблизительно того же состава, но свободной от **I** (на 1 *л* воды 20 *г* глицерина, 10 *г* $KNO_3$, 1 *г* $K_2HPO_4$, 2 *г* NaCl, 0,05 *г* $MgSO_4$ и 0,01 *г* $FeSO_4$), главными продуктами являются **III** и **IV**. Приведены примеры ферментации с применением 15 других аминокислот или их смесей А. Травин

**33606 П. Устойчивые, активные растворы или суспензии антибиотиков. Мюктер** (Verfahren zur Herstellung von haltbaren und gut wirksamen Lösungen bzw. Suspensionen von antibiotischen Mitteln. Mückter Heinrich [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ, 946179, 26.07.56

В доп. к. пат. ФРГ 942534 (РЖХим, 1958, 22498) патентуется превращение р-ров или суспензий антибиотиков, предпочтительно пенициллина (**I**) или препаратов **I**, и экстрактов растений в рыхлый сухой порошок, предпочтительно лиофильной сушкой (при т-рах от 0° до —40°) и превращение сухих препаратов в р-ры или суспензии перед употреблением. Высушивание можно проводить также в вакууме при т-рах выше 0°, но не превышающих 90°. Примеры. а) 800 *мг* оксипрокаин-I и 4 *мл* водн. р-ра эхинацина (**II**) растирают до величины частиц 5—20 μ и высушивают в вакууме при т-ре не выше 40°, получая рыхлый порошок. б) 400 *мг* очень тонко кристаллич. оксипрокаин-I и 2 *мл* водн. р-ра **II** растирают, высушивают при 40° в вакууме, полученный продукт размешивают 2 мин. при нагревании до 60—65°, водн. р-р снова высушивают в вакууме при 40° и получают порошок, легко растворимый в воде. в) К р-ру 1 *г* оксипрокаин-I в 30 *мл* спирта прибавляют 30 *мл* ацетона и 5 *мл* водн. р-ра **II**, органич. р-рители удаляют в вакууме при 20°, прибавляют 50 *мл* бензола и перегонкой его в вакууме удаляют остатки воды. Ю. Вендельштейн

**33607 П. Способ получения проазуленов в концентрированном или чистом состоянии. Шталь** (Verfahren zur Gewinnung von Proazulenen in konzentrierter oder reiner Form. Stahl Egon) [Dr. Egon Stahl, Nordmark-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 944580, 21.06.56

Растительный материал экстрагируют $CHCl_3$ при низкой т-ре и упаривают экстракт в вакууме. К 1 *кг* тысячелистника (*Achillea millefolium*) прибавляют 5—6 *л* $CHCl_3$, выдерживают 5—10 мин. при ~ 20°, сливают р-ритель, отжимают растительный материал, объединенный экстракт фильтруют и упаривают в атмосфере $N_2$ до 50 *мл* при 30—35°/200 *мм*. Для получения чистого препарата упаривание доводят до конца при возможно более глубоком вакууме и низкой т-ре. Получают проазулен в виде маслообразной, легко осмоляющейся жидкости желтого цвета. А. Травин

**33608 П. Способ получения серологически переносимых белковых препаратов в качестве заменителей плазмы** (Verfahren zur Herstellung von als Blutplasmastreckmittel dienendenserologisch verträglichen Proteinderivaten) [Charles R. Knox Gelatine Co., Inc.]. Пат. ФРГ 945650, 12.07.56

Указанные заменители образуются при обработке желатины (**I**), сывороточного альбумина, глобулина или глобина ангидридами янтарной (**II**), цитраконовой (**III**), итаконовой (**IV**), аконитовой и малеиновой к-т или хлорангидридами янтарной (**V**) и фумаровой (**VI**) к-т. К 3 *л* 6%-ного р-ра **I** (со средним мол. в. 36000), подщелоченного при 36° конц. р-ром NaOH до pH 9, прибавляют постепенно при размешивании 60 *г* измельченного **II**, поддерживая pH смеси 8,5—10; по окончании р-ции подкисляют до pH 2,7 (132 *мл* конц. HCl), маслообразную фракцию растворяют при pH 4,5—5 в 2 *л* дистил. воды, подкисляют до pH 2,5—3,

прибавляют 584 *г* NaCl и отделяют коагулят, возможно свободный от NaCl. Получают 105 *г* очищ. аддукта (выход на I 58,3%); последний растворяют в стерильной воде, лишенной пирогенных свойств, добавляя NaOH до pH 7. Получаемый из этого р-ра готовый препарат должен содержать 3% белкового в-ва и 0,9% NaCl при pH 7,3. Для приготовления р-ров более высокой конц-ии водн. р-р аддукта снова высаливают, растворяют и подвергают диализу, доводя содержание NaCl до 0,9%. Вместо высаливания и диализа осаждение аддукта может быть произведено при помощи $CH_3OH$, спирта *изо*-$C_3H_7OH$ или ацетона. В условиях, близких к описанным выше, получают аддукты **I** (с мол. в. 20 000—25 000) с **III**, **IV**, **V** и **VI**. А. Травин

**33609 П. Выделение из мышечного вещества миозина без актина. Сент-Дьёрдьи** (Recovery of actin-free myosin from muscle material. Szent-Gyorgyi Albert E., Szent-Gyorgyi Andrew G.) [Armour and Co.]. Канадск. пат. 513652, 14.06.55

Мышечную ткань, содержащую актин (**I**) в тесном сочетании с полимеризованным актином (**II**), а также аденозинтрифосфат (**III**), обрабатывают р-ром, удаляющим **III**, и далее р-ром KJ для извлечения **I** и **II** с одновременной необратимой деполимеризацией **II**. Для экстракции **I** и **II** берут соль щел. металла: йодистые K или Na или их тиоцианаты. Л. Михельсон

**33610 П. Способ получения пористых белковых материалов** (Procedimento per la produzione di materiale spugnoso proteico) [Istituto Sieroterapico Milanese Serafino Belfanti]. Швейц. пат., 296.838, 01.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **124**, № 39, 9145 (нем.)]

Желатиновые р-ры после образования геля охлаждают до т-ры <0° и обработкой растворяющими воду средствами, преимущественно 95%-ным спиртом, обезвоживают и получают подводящие средства для медикаментов. Л. Михельсон

---

**См. также:** Лек. в-ва: органич. 32372, 32374, 32376, 32419, 32430—32433, 32437, 32438, 32447, 32473, 32475, 32477, 32478, 32480, 32489, 32493, 32495, 32506, 32509, 32513, 32521, 32522, 32557, 32624, 33427, 33457. Алкалоиды 32529. Природные в-ва: животного происхождения 12115Бх; растительного происхождения 32588; 12278Бх, 12424Бх, 12437Бх. Витамины 32592, 11839Бх, 12049Бх, 12054Бх, 12057Бх, Гормоны 12090Бх, 12130Бх, 12131Бх. Антибиотики 32614, 32615, 32658; 12285Бх, 12290Бх, 12381Бх. Анализ 32226, 32227; 11839Бх, 11845Бх, 11850Бх, 11886Бх, 12289Бх

## ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

**33611. Программа опрыскивания плодовых культур. Тейлор** (A fruit-spraying programme. Taylor C. B.), Gardeners Chronicle, 1957, **141**, № 2, 32—33 (англ.)

Указаны календарные сроки применения пестицидов против вредителей и болезней яблони, груши, сливы, малины, смородины, крыжовника и земляники, приуроченные к соответствующей фазе развития растения. Л. Бочарова

**33612. Производные фенотиазина, замещенного в положении 10,- и N-замещенные производные дифениламина. Алмаши, Щербан** (Derivaţi 10-substituiţi ai fenotiazinei şi N-substituiţi ai difenilaminei. Almaşi I., Şerban N.), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Cluj, 1956, **7**, № 1-4, 141—149 (рум.; рез. русск., франц.)

Конденсацией равномолекулярных кол-в фенотиазина (**I**) и паразамещенных бензолсульфохлоридов в среде безводн. $C_5H_5N$, по ранее описанному методу, (Bernstein H. I., Rothstein L., J. Amer. Chem. Soc., 1944, **66**, 1886) получены следующие 10-арилсульфонилфенотиазины (**II**) (указаны арил, т. пл. в °С и р-ритель, взятый при перекристаллизации): $C_6H_5$,—,—; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 170—171, сп. + бзл.; *n*-$JC_6H_4$, 186—187, абс. сп.; *n*-$CH_3C_6H_4$,—,—; *n*-$BrC_6H_4$, 169—170, абс. сп.; *n*-$ClC_6H_4$, 153—154, абс. сп.; *n*-$FC_6H_4$, 172, абс. сп.; *n*-$NCC_6H_4$, 176—177, абс. сп. Аналогично (вместо **I** взят дифениламин) синтезированы N-арилсульфонилдифениламины (**III**) (те же показатели): $C_6H_5$, 129,—; *n*-$CH_3OC_6H_4$, 124—125, абс. сп.; *n*-$JC_6H_4$, 157, абс. сп.; *n*-$BrC_6H_4$, 153—154, абс. сп.; *n*-$FC_6H_4$, 131, абс. сп.; *n*-$NCC_6H_4$, 193,5, абс. сп. **II** и **III** являются инсектицидами контактного и кишечного действия, активными при малых конц-иях. **III** активны также в качестве синергистов инсектицидов. З. Хаимский

**33613. Сравнение препаратов для втирания, применяемых в Айове с целью борьбы с малой коровьей и обыкновенной жигалками. Раун, Кейси** (A comparison of back rubber formulations for controlling horn and stable flies in Iowa. Raun Earle S., Casey Don J.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 3, 395—397 (англ.)

На пастбищах, в местах скопления животных во время отдыха, к столбам или деревьям подвешивали канаты, обернутые мешковиной, пропитанной 5,7 *л* р-ра инсектицида. Животные терлись о такие подвески и наносили таким образом инсектицид на спинную и боковые части тела. Применяли концентраты 5 препаратов, содержащих (в %): бутоксипропиленгликоль (**I**) 40 + ДДТ 20 + метилнафталин (**II**) 40; ДДТ 20 + + **II** + минер. масло; **I** 40 + метоксихлор (**III**) 16 + **II** 44; **III** 16 + **II** 84; **I** 50 + **III** 5 + **II** 40,6 + алкиларилполиалкиленгликоль 4,4. Все концентраты, кроме последнего, перед употреблением разбавляли дизельным топливом в 4—5 раза. Все изученные препараты уничтожали 94,2—99,9% *Siphona irritans* (L.) и были неэффективными в борьбе с *Stomoxys calcitrans* (L.) В. Унтербергер

**33614. Влияние предпосевного опудривания семян турнепса гексахлораном и ДДТ в борьбе с крестоцветными блошками на урожай корней турнепса. Рудакова В. П.,** Бюл. научно- техн. информ. Н.-и. ин-та с. х. сев.-вост. р-нов нечерноземн. полосы, 1957, № 2-3, 46—47

Для защиты всходов турнепса (Т) от крестоцветной блошки опудривают семена (С) дустами ДДТ и ГХЦГ из расчета 300—500 *г* 12%-ного ГХЦГ или 500 *г* 5%-ного ДДТ на 1 *кг* С. ДДТ и ГХЦГ не только снижают поврежденность вредителями, но и стимулируют рост и развитие растений, увеличивают урожай зеленой массы и корней Т на 58—172 *ц* с 1 *га*. Наилучший эффект дает обработка ГХЦГ в дозе 500 *г* на 1 *кг* С. И. Мильштейн

**33615. Защита запасов зерна с помощью опилок, пропитанных линданом. Флойд, Ньюсом** (Protection of stored corn with lindane-impregnated sawdust. Floyd E. H., Newsom L. D.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 6, 753—757 (англ.)

Зерно и места его хранения обрабатывались опилками, содержащими 5% линдана (**I**), 1%-ным дустом **I** и 5%-ным дустом ДДТ. **I** и ДДТ в дозах 1—10 и **7** *мг/кг* соответственно эффективны в борьбе с вредителями зерна в течение 10—13 месяцев. **I** более токсичен для рисового долгоносика, чем для зерновой моли. Применение опилок с высокой степенью абсорбции в качестве носителя дает возможность готовить препараты **I** любой конц-ии. Б. Акимов

**33616. Малярия. Ипсиланти** (Malaria. Ypsilanti G.), Rhodesian Farmer, 1957, **27**, № 41, 19, 2[illegible] (англ.)

Эффективными способами борьбы с комарами —

реносчиками малярии в условиях Африки являются обработки стен жилищ ДДТ, дильдрином и ГХЦГ. Дильдрин и ДДТ в связи с абсорбцией их шламом, из которого построены жилища, быстро теряют активность. ГХЦГ также абсорбируется шламом, но, обладая фумигационным действием, токсичен более длительный период. Даются рекомендации по чередованию применяемых препаратов в случае появления устойчивых к пестицидам рас комаров. Л. Бочарова

33617. **Авиаопрыскивания инсектицидами остаточного действия для борьбы с переносчиками малярии группы *Anopheles punctulatus* в Голландской Новой Гвинее. Метселар** (A pilot project of residual-insecticide spraying to control malaria transmitted by the *Anopheles punctulatus* group in Netherlands New Guinea. Metselaar D.), Amer. J. Trop. Med. and Hyg., 1956, 5, № 6, 977—987 (англ.)

Водоемы, строения и прилегающие участки опрыскивали 5%-ной суспензией смачивающегося порошка ДДТ и в ряде случаев при обработке жилищ — 5%-ным р-ром ДДТ в керосине. Вследствие остаточного действия препарата на следующий год зараженность переносчиками малярии значительно снизилась, но полного уничтожения инфекции не получено. Л. Бочарова

33618. **Понижение концентрации опрыскивающей жидкости при обработке крупного рогатого скота. Брейтуэйт, Хемстед** (The exhaustion of cattle spray-race fluid. Braithwaite D. P., Hemsted W. R. T.), E. Afric. Agric. J., 1956, **22**, № 2, 88—91 (англ.)

Для устранения понижения конц-ии 0,25%-ной эмульсии 75%-ного масляного концентрата токсафена за счет оседания и для сокращения расхода эмульсии разработан метод опрыскивания крупного рогатого скота с рециркуляцией эмульсии. При этом достигается 10-кратная экономия эмульсии по сравнению с методом купания. Для поддержания конц-ии эмульсии на одном уровне после обработки каждых 100 голов скота необходимо к эмульсии добавлять 0,28 *л* концентрата токсафена. Б. Акимов

33619. **Борьба с морковным долгоносиком, повреждающим петрушку. Симел** (Control of the carrot weevil attacking parsley. Semel Maurie), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 2, 183—184 (англ.)

Эмульсии дильдрина и гептахлора эффективны против долгоносика *Listronotus oregonensis* Lec. при опрыскивании поверхности почвы; токсафен и хлордан значительно менее эффективны. Е. Гранин

33620. **Уничтожение вредителей газонов. Гринфильд** (Controlling turf pests. Greenfield I.), Gardeners Chronicle, 1957, **141**, № 11, 292—293 (англ.)

Указаны хим. меры борьбы с основными вредителями газонов. Против вредной долгоножки *Tipula paludosa* в весенний или осенний период в вечернее время рассеивают смесь отрубей с парижской зеленью 25 : 1 (2,5 *г* смеси на 1 *м*²). Также эффективна смесь отрубей с масляными концентратами ДДТ и альдрина. Против долгоножки рекомендуют опыливание 5%-ными дустами ДДТ, ГХЦГ и альдрина (33,9 *г/м*²). Применение этих препаратов против жука *Phyllopertha horticola* вызывает гибель только части жуков в связи с их редким появлением на поверхности почвы. На песчаной почве ГХЦГ может быть достаточно эффективным при применении в сухую безветренную погоду через 1 неделю после начала выхода первых самок жука. При борьбе с личинками мухи *Dilophus febrilis* положительные результаты дает арсенат Pb и ДДТ (33,9 *г/м*²). Для уничтожения совки *Agrotis exclamationis* применяют ДДТ и ГХЦГ (17—33,9 *г/м*²). Л. Бочарова

33621. **Действие гранулированного дильдрина и гептахлора на популяцию взрослых долгоносиков на красном клевере. Хансен, Дорси** (Effects of granular dieldrin and heptachlor on adult weevil populations in red clover. Hansen H. L., Dorsey C. K.), J. Econ. Entmol., 1957, **50**, № 2, 224 (англ.)

Против долгоносиков ранней весной применяли гранулированные дильдрин и гептахлор (I) (доза 0,56 *кг/га*) и концентрат эмульсии I (0,42 *кг/га* по действующему началу). Все препараты уменьшали популяцию *Sitona hispidula* F. и *Hypera nigrirostris* F. более чем на 90%. Против *H. meles* F. гранулированные инсектициды не эффективны, а эмульсия I снижала численность долгоносиков на 71,3%. Полагают, что эффективность гранулированных препаратов против *S. hispidula* и *H. nigrirostris* обусловлена контактом насекомых с гранулами, находящимися на поверхности земли, в момент откладки яиц. Е. Гранин

33622. **Борьба с рисовым стеблевым бурильщиком при помощи эндрина. Сенгупта, Раут** (Control of rice stem borer with endrin. Sengupta G. C., Rout G. D.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 2, 221 (англ.)

В борьбе с *Schoenobius incertulas* Walk. проводили двухкратное опрыскивание растений риса эмульсиями эндрина в дозах 0,145, 0,213 и 0,425 *кг/га* по действующему началу. Первые две дозировки эндрина достаточны для защиты риса от повреждений; доза 0,425 *кг/га* наиболее эффективна. Е. Гранин

33623. **Борьба с почвенными насекомыми на турнепсе. Стоун, Фоли** (Control of soil insects on turnips. Stone M. W., Foley F. B.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 2, 143—145 (англ.)

Для борьбы с червем *Hylemya eilicrura* (Rond.), проволочником *Limonius californicus* Mann. и личинками хрущей в течение 1954—1956 гг. испытаны дильдрин (I), эндрин (II), гептахлор (III), изодрин (IV), альдрин (V), токсафен (VI) и ДДТ. Обработка проведена за 1—21 день до посева турнепса путем опрыскивания почвы эмульсиями (135 *л/га*) с последующим дискованием на глубину 15—18 *см*. Наилучший и продолжительный эффект (в течение 18 месяцев) получен от I при дозах 2,58—3,7 *кг/га* по действующему началу: II и III в подобных, а V в несколько больших дозах, дали только хозяйственно-приемлемый эффект (<5% поврежденных корней); IV, VI и ДДТ в дозах 10,1—12,3 *кг/га* мало эффективны. Е. Гранин

33624. **Борьба с капустной корневой мухой в парниках. Лайт, Мортон** (The control of cabbage root fly in seedbeds. Light W. I. St. G., Moreton B. D.), Plant Pathol, 1957, 6, № 3, 109 (англ.)

Для борьбы с *Erioischia brassicae* Bonche в парниках альдрин (I) и дильдрин (II) вносили в почву на глубину 5—7 *см* разбросным способом перед посевом семян. 1,25%-ные дусты I и II в дозе 2,24 *ц/га* снижали кол-во поврежденных растений, несколько лучшие результаты получены с I. Столь же эффективным оказалось внесение 1,25%-ных дустов I, II и диптерекса в рядок в дозе 0,56 *ц/га*. Н. Голышин

33625. **Фосфорорганические инсектициды. Неклесова И. Д.**, Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 7—41

Обзор. Библ. 134 назв. Ю. Баскаков

33626. **Паратион (Е-605). Калоянова** (Паратион Е-605). Калоянова Ф. П.), Съврем. мед., 1957, 8, № 5, 68—74 (болг.)

Обзор. Хим. и физ. свойства паратиона, механизм действия, пути проникновения в организм, токсичность для теплокровных. Острые и хронич. отравления паратионом, лечение и профилактика. Н. Голышин

33627. **Борьба с люцерновым долгоносиком с помощью гранулированных инсектицидов в штате Виргиния. Мьюка** (Alfalfa weevil control with

granulated insecticides in Virginia. Muka Arthur A.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 2, 216—218 (англ.)

Против люцернового долгоносика *Hypera postica* Gyll. испытаны гранулированные препараты альдрина (I), дильдрина (II), паратиона (III), линдана (IV) и гептахлора (V). Участки люцерны обработаны однократно. Процент снижения кол-ва личинок долгоносика по сравнению с контролем был следующим (в скобках указаны нормы расхода действующего начала в *кг/га*): при применении препаратов зимой: I (1,68) 13; II (1,12) 43,4; III (2,8) 31,5; IV (2,24) 33,4; V (1,68) 85,4; при применении препаратов весной (нормы расхода те же): I, 66,6; II 51,5; III не эффективен; IV 53,9; V 98,8. Е. Гранин

33628. **Опрыскивание с целью уничтожения овода. Мак-Лаган** (Spraying to control Warble fly. MacLagan D. Stewart), Agriculture (Engl.), 1957, 63, № 12, 564—567 (англ.)

Обзор. Методы борьбы с оводами видов *Hypoderma*, применяемые в Великобритании, СССР, Германии и США. Библ. 16 назв. Л. Бочарова

33629. **Инсектициды избирательного действия и баланс популяций *Arthropod'a*. Риппер** (Selective insecticides and the balance of arthropod populations. Ripper W. E.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 2, 36—37, 103, 105 (англ.)

Обзор. Приводятся причины появления устойчивых форм насекомых в связи с применением инсектицидов, а также характеристика физиологич. и экологич. избирательности действия пестицидов и устойчивости к ним растений. Затронуты вопросы экономики применения пестицидов. Л. Бочарова

33630. **Химический метод борьбы с личинками на корнях ранней капусты. Кинг, Форбс, Нобл** (Chemical control of root maggots in early cabbage. King K. M., Forbes A. R., Noble M. D.), Proc. Entomol. Soc. Brit. Columbia, 1957, 53, Febr., 28—34 (англ.)

Против личинок капустной мухи *Hylemya brassicae* на ранней капусте испытаны $HgCl_2$ (I), HgCl (II), альдрин (III), гептахлор (IV), ГХЦГ, ДДТ, хлордан, дильдрин, паратион и токсафен. Способы обработки: погружение в р-ры или эмульсии препаратов корня и стебля растения перед высадкой в грунт; полив, опыливание или опрыскивание почвы у основания растений в течение 2 дней после их высадки. Наиболее эффективными оказались способы: 3-кратный полив I (1 : 1600) в дозе ~ 90 *мл* на 1 растение, 3-кратное опыливание 4%-ным II (45 *кг/га*), 2-кратное опыливание 10%-ным IV и однократное опыливание 1—2,5%-ным III, а также погружение растений перед высадкой в эмульсии III и IV, опрыскивание почвы III и IV. Л. Бочарова

33631. **Устойчивая к ДДТ плодожорка. Сообщение об опытах по борьбе с плодожоркой в 1955—1956 г. Смит, Ломейер** (DDT-resistant codling moth. A report on the 1955—56 control trials. Smith L. C., Lohmeyer V. K.), J. Dept Agric. S. Australia, 1956, 60, № 4, 185—186, 185—187 (англ.)

Против плодожорки (П), устойчивой к ДДТ, испытаны малатион (I) (0,05 и 0,025%), диазинон (II) (0,025 и 0,05%), паратион (III) (0,025%) и тонкодисперсный фенотиазин (IV) (0,12%). Проведено 10 обработок эмульсией II (0,025%) с интервалом в 14 дней, начиная через неделю после начала лёта бабочек П. IV применяли 5-кратно после 6 обработок 0,05%-ной эмульсией II. Все испытанные препараты оказались эффективными против П, устойчивой к ДДТ. Кол-во плодов, не пораженных П на вариантах с применением I, равнялось 98,3 и 96,4%, II 87,1 и 93,1%, III 95,4% и IV 98,0%. В связи с опасностью остатков инсектицидов на плодах рекомендуется применять I и II в 1-ю половину и III во 2-ю половину лета. Л. Бочарова

33632. **Борьба с рисовым мучнистым червецом *Ripersia oryzae* Gr. в дельте Танджоре штата Мадрас. Анантанараянан, Эйбрахам** (The control of the rice mealy bug — Ripersia Oryzae Gr — in the Tanjore Delta of the Madras State. Anantanarayanan K. P., Abraham E. V.), Madras Agric. J., 1957, 44, № 2, 47—54 (англ.)

Изучалась эффективность в борьбе с *Ripersia oryzae* Gr. эмульсией ГХЦГ, гексидола 950 RR (I), фолидола (II), BFPO (III), систокса (IV), эндрина (V) и изодрина (VI). С целью уничтожения *R. oryzae* и предотвращения их инвазии извне обрабатывали сеянцы за неделю перед пересадкой и участки зараженных растений. Для опрыскивания сеянцев в питомнике применяли ГХЦГ (0,1%), II (0,05 и 0,025%), IV (0,15%) и V (0,04%), а также испытан 10%-ный дуст ГХЦГ. Лучшие результаты дал II (0,05%). Зараженные участки опрыскивали ГХЦГ (0,2%), I (0,1—0,2%), II (0,05%), III (0,5%), IV (0,15%), V (0,04%) и VI (0,1%). Наиболее эффективны II и IV. Л. Бочарова

33633. **Борьба с гусеницами совки *Heliothis zea* (Boddie) методом авиаопрыскивания на юго-западе Канзаса. Де-Пью** (Control of corn earworm in sorghum heads by aerial spraying in southwestern Kansas. DePew Lester J.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 2, 224—225 (англ.)

Авиаобработка полей сорго фосдрином, ДДТ, малатионом, эндрином и паратионом в дозах 0,56, 2,24, 1,12, 0,56 *кг/га* соответственно вызвали 95-, 83-, 81-, 74- и 71%-ную гибель гусениц совки *Heliothis zea* (Boddie) при учете через 1 день после обработки и 100-, 92-, 89-, 94- и 86%-ную гибель через 4 суток. А. Седых

33634. **Гигиеническая оценка пищевых сельскохозяйственных культур, обработанных ДДТ и гексахлораном. Русин Н. М., Андронова Г. П.,** Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 4-5, 81—82

Картофель, овощи, плоды и ягоды, обработанные ДДТ и ГХЦГ в вегетационный период (методы, дозы и сроки, принятые в с.-х. практике) не обладают токсич. свойствами для животных, но приобретают неприятные посторонние вкус и запах, что делает их непригодными для питания. Зерновые культуры, обработанные ГХЦГ, не приобретают постороннего вкуса и не обладают токсич. свойствами. При экспертизе указанных выше продуктов рекомендуют пользоваться их органолептич. свойствами. И. Мильштейн

33635. **Остатки пестицидов на растениях. Деккер** (Pesticide residues on plants. Decker George C.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 2, 39—40, 97, 99 (англ.)

На потерю токсичности остатков пестицидов влияют метеорологич. условия, форма применения препарата, его токсичность, устойчивость к гидролизу, летучесть, доза пестицида и интенсивность роста растений. Наибольшее влияние оказывают последние 3 фактора. Установленные в лабор. условиях на основании летучести препаратов порядок устойчивости инсектицидного действия хлорированных углеводородов (линдан < альдрин < гептахлор < хлордан < дильдрин < < токсафен < метоксихлор < ДДТ) сохранялся и в полевых условиях, когда проводили обработку зрелых листьев и рост растений был незначительный. А. Седых

33636. **Инсектицидные остатки при борьбе с проволочником. Вудуэрт, Лейн** (Insecticide residues in wireworm control. Woodworth Charles F., Lane Merton C.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 2, 222—223 (англ.)

В лабораторно-полевых опытах установлено, что гептахлор (2,24 и 4,48 *кг/га*) действует на личинок средних и старших возрастов проволочников наиболее эффективно и продолжительно; несколько уступает ему дильдрин (в тех же дозах); оба препарата в дозе 4,48 *кг/га* эффективны в течение 2 лет. Менее продолжительно действуют альдрин (3,36 и 6,72 *кг/га*), ДДТ (11,2 и 22,4 *кг/га*) и хлордан (4,48 и 8,96 *кг/га*). Против вновь отродившихся личинок все инсектициды (кроме ДДТ и альдрина в меньших дозах) эффективны в течение $1^1/_2$ лет. Е. Гранин

**33637. Гигиеническая оценка продовольственных сельскохозяйственных культур, обработанных метафосом. Русин Н. М., Андронова Г. П., Васильева О. И.**, Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 4-5, 75—80

Для определения остатков метафоса (**I**) 150—200 *г* измельченного продукта питания экстрагируют эфиром 2 часа, эфир упаривают до объема 10—15 *мл*, добавляют 50 *мл* воды, выпаривают остаток эфира, прибавляют 1—2 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ и 1 *мл* 15%-ного водн. р-ра NaOH или KOH, смесь кипятят 1 час с обратным холодильником, переносят в мерную колбу на 100 *мл*, добавляют 4,5—5 *мл* 10%-ного р-ра $ZnSO_4$ и воды до метки. Кол-во I определяют колориметрически по содержанию паранитрофенолята K или Na в полученном р-ре. Пищевые продукты, обработанные дозами **I** в 15—20 раз, превышающими дозы, применяемые в с.-х. практике, через 2 недели после обработки имеют горький вкус, но при скармливании мышам, крысам и кроликам не оказывают на них токсич. действия. Приведены данные по токсичности I для крыс и мышей. И. Мильштейн

**33638. Токсичность трех фосфорорганических инсектицидов в холодной воде для промысловой рыбы. Гофман** (Toxicity of three phosphorus insecticides to cold water game fish. Hoffman Robert A.), Mosquito News, 1957, **17**, № 3, 213 (англ.)

Паратион и диптерекс, эффективные в борьбе с личинками москитов в конц-ии 0,01 и 0,2 *мг/л*, безвредны для рыб в конц-ии 0,05—1 и 1—10 *мг/л* соответственно. Фосдрин в конц-иях 0,05, 0,1, 0,5 и 0,1 *мг/л* вызвал полную гибель форели через 72 и 4 часа, 80, 30 и 15 мин. соответственно и в конц-ии 1 *мл/л* не был токсичен для личинок москитов. А. Седых

**33639. Фумигация почвы. VI. Распределение дибромэтана по окружности от точки инъекции. Колл** (Soil fumigation. VI. The distribution of ethylene dibromide round and injection point. Call F.), J. Sci. Food and Agric., 1957, **8**, № 10, 591—596 (англ.)

Определяющим фактором распределения дибромэтана (I) вокруг места инъекции в различных видах почв является диффузия. Вычислена конц-ия I в зависимости от времени на различном расстоянии от места инъекции. Часть V см. РЖХим, 1957, 74898. К. Швецова-Шиловская

**33640. Пестицид-дитан Z-78. Яо Хао-Жань**, Нун-кэсюэ тунсюнь, 1957, № 11, 655—657 (кит.)

Обзор. Ю. Баскаков

**33641. Токсическое действие ионов металлов на споры грибов. Миллер, Мак-Каллан** (Toxic action of metal ions to fungus spores. Miller Lawrence P., McCallan S. E. A.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 2, 116—122 (англ.)

Изучено тормозящее действие на прорастание спор *Neurospora sitophila* (Mont), *Monilinia fructicola* (Wint.), *Alternaria oleracea* Milbraith, *Aspergillus niger* van Tiegh и *Venturia pyrina* Aderh $Ag^{110}$, $Hg^{203}$, $Cd^{115}$, Co (взяты в виде нитратов), $Zn^{65}$ (взят в виде $ZnCl_2$) $J^{131}$ (взят в виде KJ), а также Cu и Ni (взяты в виде ацетатов). $Ag^{110}$ полностью подавляет прорастание спор после контакта в течение 1 мин. Активность $Ag^{110}$ не снижается хлоридами, в то время как йодиды и бромиды тормозят действие $Ag^{110}$ в значительной степени. Cu, $Zn^{65}$, Cd задерживают прорастание спор только после нескольких часов контакта с ними. Около 75% содержащих Zn спор прорастают в присутствии $Zn^{65}$, обменивая нерадиоактивный Zn на $Zn^{65}$ в течение 1 мин. Установлено, что испытанные в-ва способны к более быстрому передвижению в клетках грибов, чем предполагалось раньше. Е. Андреева

**33642. Успехи в борьбе с пятнистостью листьев банана в Северном Квинсленде. Понт.** (Progress in banana leaf spot control in North Queensland. Pont W.), Queensl. Agric. J., 1957, **83**, № 6, 317—326 (англ.)

При опрыскивании растений под высоким давл. (17 *атм*) с интервалом в 4 недели хорошие результаты в борьбе с *Cercospora musae* получены с водн. суспензиями хлорокиси *Cu* (**I**), **I** + смачивающаяся S и с бордосской смесью (3—2—40) (**II**); менее эффективны: закись Cu, приготовленная домашним способом, тирам, цирам, цинеб (**III**). В качестве лечащих фунгицидов смесь **II** + светлое масло (1—160) + малахитовая зелень (1 : 10 000) превосходит по эффективности смеси **II** + смачиватель, **II** + казеинат Ca, **II** + смачиватель + 1% мочевины. Еженедельная обработка бананов аэрозолями (размеры частиц 5—100 μ) суспензий **I** и **III** в масле при норме расхода 23,5 *л/га* эффективнее, чем аналогичные обработки с интервалом в 2 недели или обработки водн. суспензиями препаратов. Н. Голышин

**33643. Мучнистая роса яблонь. 2. Борьба с мучнистой росой яблони с середины мая до середины июля. Хей** (Apple mildew. 2. Mid-may to mid-july is the vital time. Hey G. L.), Grower, 1957, **47**, № 14, 865, 867, 869 (англ.)

Для борьбы с мучнистой росой яблони рекомендуют применять каптан, известково-серный отвар и S. Применение препаратов целесообразно проводить 5—6 раз в мае — июне. Приведены система мероприятий и нормы расхода фунгицидов в соответствии с климатич. условиями, периодом развития болезни и фазами развития яблони. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 26261. Е. Андреева

**33644. Исследование возникновения плесени на окрашенных поверхностях и мер борьбы с ней. VII. Сравнительное испытание некоторых фунгицидов в борьбе с *Mucor hiemalis* на окрашенных поверхностях. VIII. Сравнительное испытание некоторых фунгицидов в борьбе с *Aspergillus niger*. IX. Сравнительное испытание некоторых фунгицидов в борьбе с *Penicillium Glaucum* и *Rhizopus nigricans*. X. Сравнительное изучение роста плесени на некоторых видах окрашенных поверхностей. Тэрамото, Йосии, Каваи.** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1956, **59**, № 6, 650—652; 652—654; 1957, **60**, № 6, 713—716; 716—719 (японск.)

Часть VI см. РЖХим 1958, 19076.

**33645. Опыт химической борьбы с сорняками в посевах зерновых культур. Стойчев** (Досвід хімічної боротьби з бур'янами на посівах зернових культур. Стойчев О. О.), Бюл. сільськогосподарськ. інформ., 1957, № 1, 27—30 (укр.)

Применение 2,4-Д для борьбы с сорняками в посевах овса, проса и кукурузы. С. Кукаленко

**33646. Влияние задерживания гербицидного раствора растениями овса на состояние посевов люцерны. Доршнер, Бакхолц** (Interception of herbicidal sprays by oats and its relation to alfalfa stands. Dorschner K. P., Buchholtz K. P.), Weeds, 1957, **5**, № 4, 342—349 (англ.)

Овес, к которому была подсеяна люцерна, обрабатывался триэтаноламиновой солью 2,4-Д (**I**) в дозах 1,12, 0,56 и 0,28 *кг/га*. Обработка проводилась при достижении овсом высоты 20, 30 и 45 *см*. Задерживание р-ра гербицида листвой овса увеличивалось при обработке

в фазах от 15 до 45 *см* высоты. В фазе 45 *см* высоты овес задерживал 33—50% р-ра I. Наименьший ущерб люцерне наносился, когда овес имел высоту 30 *см*. В эту фазу проростки бобовых не имеют еще большой листовой поверхности. В обычных условиях I в дозе 0,28 *кг/га* уменьшает стояние люцерны на 66% по сравнению с необработанными делянками. Л. Стонов

**33647. Водные растения в бассейне Бокаро, на которых обитают личинки малярийного комара, и уничтожение этих растений гербицидами. Неоги, Качру, Бисвас** (Aquatic vegetation of Bokaro reservoir in relation to anopheline mosquito larvae and its control by application of herbicides. Neogy B. P., Kachroo P., Biswas K.), Indian J. Malariol., 1957, **11**, № 2, 191—212 (англ.)

Дикотокс (этиловый эфир 2,4-Д) (I), хлороксон (80%-ная соль 2,4-Д) (II) и $CuSO_4$ (III) применяли для борьбы с прибрежной, полупогруженной и погруженной растительностью, на которой обитают личинки малярийного камара. В дозе **756** *кг/га* **I** уничтожал в течение 3—6 недель *Polygonum tomentosum, Monochoria vaginalis, Sphaeranthus indicus* и *Scirpus articulatus.* II в дозе 2,8 *кг/га* уничтожал *Jussiaea repens, Alternanthera sessilis, Causulia axillaris, Kyllinga monocephala, Sphaeranthus indicus, Grangea madaraspatana, Monochloria vaginalis, Scirpus articulatus, Polygonum tomentosum.* III (18,0 *г/га*) уничтожал *Monochoria vaginalis, Jussiaea repens, Scirpus articulatus* и плавающий сорняк *Cladophora glomerata.* Травы и погруженная растительность устойчивы ко всем изученным гербицидам. Вторичные почки на *Polygonum* появляются через 2—3 недели после обработки его I и II. Л. Стонов

**33648. Борьба с папоротниками с помощью гербицидов. Симпфендорфер** (Control of bracken fern by weedicides. Simpfendorfer K. J.), J. Austral. Inst. Agric. Sci., 1957, **23**, № 3, 243—245 (англ.)

Для борьбы с папоротником этиловый эфир 2,4-Д и бутоксиэтиловый эфир 2,4,5-Т эффективны только в дозах 11,2—16,8 *кг/га*. Р-ры этих гербицидов в дизельном топливе действовали слабее. ХлорИФК и гидразид малеиновой к-ты неактивны. $NaClO_3$ в дозе 152,4 *кг/га* уменьшал кол-во листьев папоротника. Действие гербицидов продолжалось только в течение 1 сезона. Л. Стонов

**33649. Вымывание монурона из песчаных почв в Стране Озер. Часть I. Действие количества, интенсивности и частоты искусственного дождя. Апчерч, Пирс** (The leaching of monuron from Lakeland sand soil. Part I. The effect of amount, intensity, and frequency of simulated rainfall. Upchurch R. P., Pierce W. C.), Weeds, 1957, **5**, № 4, 321—330 (англ.)

На поверхность песчаных монолитов вносили монурон (I) в дозе 44,8 *кг/га*. После обработки искусств. дождем монолиты разбирали и почву из 6 горизонтов (0—5, 5—10, 10—20, 20—25, 25—50 и 50—90 *см*) анализировали на содержание I. Искусств. дождь (10 *см*), повторенный 8 раз с интервалом 30 мин., вымывает из почвы на глубину > 5 *см* 72% I и > 50 *см* 8% I. Дождь в кол-ве 25 *см* вымыл 89% I ниже 5 *см* и 51% ниже 50 *см*. Интенсивность дождя в интервале 0,15—10 *см* за одну обработку мало влияла на кол-во I, передвигающееся на глубину до 5 *см*. Более частые обработки искусств. дождем способствовали более быстрому передвижению I из верхних горизонтов (особенно когда дождь повторялся чаще чем через 24 часа). Менее частые обработки позволяют большему кол-ву влаги испариться с поверхности почвы. Л. Стонов

**33650. Борьба с сорняками в провинции Судана Гезире. Томс** (Weed control in the Sudan Gezira. Toms A. M.), Empire Cotton Grow. Rev., 1957, **34**, № 4, 280—287 (англ.)

Для борьбы с сорняками в пару применяются монурон (I), диурон (II), фенурон (III) и симазин (IV). Сыть круглую и свинорой поражают I (2,24 *кг/га*) и II (0,56—1,12). IV в дозе 2,24 *кг/га* уничтожает свинорой, но не действует на сыть, сохраняя свое действие в почве 1 год. Урожай хлопка увеличивался на 300 *кг/га* при применении I в дозе ⩽ 5,6 *кг/га*. В условиях Судана I, II и III можно применять за 2 года до посева хлопчатника. Л. Стонов

**33651. Борьба с сорняками кукурузы. Олдрич** (Weed sprays in corn. Aldrich Richard J.), Crops and Soils, 1957, **10**, № 1, 9—11 (англ.)

В качестве довсходовых гербицидов против однолетних сорняков кукурузы рекомендуются N,N-диаллилхлорацетамид и 2,3,6-трихлорбензойная к-та, последняя долго сохраняет свою токсичность в почве, более эффективна против двудольных сорняков, однако вредит кукурузе, когда применяется в дозах, необходимых для поражения однолетних трав. Смесь этих двух гербицидов эффективна против всех сорняков. Амид 2,4-Д в сухой почве проявляет гербицидные свойства лучше, чем 2,4-Д и более устойчив в почве. Хорошо поражает сорняки, не вредя кукурузе, симазин. В кукурузе, находящейся в фазе 1—2 листьев, однолетние сорняки хорошо поражают диносеб, монурон и диурон. Далапон поражает сорняки при опрыскивании ниже листвы кукурузы, достигшей 60—75 *см*. Для уничтожения пырея далапон вносят осенью под перепашку поля. Л. Стонов

**33652. Результаты опытов по довсходовому применению гербицидов на египетском хлопчатнике в Судане. Пфейффер, Берли** (Experimental results with preemergence herbicides on Egyptian cotton in the Sudan. Pfeiffer R. K., Burleigh R.), Empire Cotton Grow. Rev., **1957**, **34**, № 4, 269—279 (англ.)

Посевы хлопчатника после посева обрабатывались $NH_4$-солью диносеба (I), 16%-ным р-ром пентахлорфенола (II) в масле, смачивающимся порошком монурона (III) и р-ром хлорИФК (IV) в масле. Наиболее эффективен I в дозах 6,72—13,44 *кг/га*, который вызывает за 3 недели гибель 90% сорняков. II действует несколько слабее. Действие III нарастало со временем, достигая максимума к 2—4 неделям. Прорастание и развитие хлопчатника протекало нормально при дозах I и II ⩽10,08 и 8—15 *кг/га* соответственно. В противоположность данным американских исследователей, III даже в дозе 0,56 *кг/га* вызывал 30%-ную, а в дозах 1,12 и 2,24 *кг/га* — 80—85%-ную гибель растений хлопчатника. III является хорошим средством для поражения сорняков в пару и последующей культуре не вредит. IV в оптимальной дозе 6,72 *кг/га* подавляет сорняки и не повреждает хлопчатник. Урожай хлопчатника повышался при применении I, II и IV. Л. Стонов

**33653. Химическая борьба с сорняками на гладиолусах. Уолц** (Chemical weed control for gladiolus. Woltz S. S.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1957, **69**, 549—555 (англ.)

Для довсходовой борьбы с сорняками гладиолусов применялись: октон (I), крэг I (2,4-дихлорфеноксиэтилсульфат натрия) (II), смесь 50% II и 50% хлорИФК (III), аланап 5 (50% N-1-нафтилфталаминовой к-ты и 50% N-1-нафтилфталамида) (IV) в дозах 13,44, 4,48, 8,96 и 6,72 *кг/га* соответственно. После появления всходов применялись те же гербициды в тех же дозах, кроме I, замененного смесью III + трихлорбензойная к-та (V) (4,48 + 5,6 *кг/га*). Все гербициды довсходового применения хорошо подавляли сорняки, не поражая сыть и свинорой. Ни один гербицид не уменьшил кол-ва цветов. II, III, IV умень-

шали кол-во клубнелуковиц, **II** и **IV** снижали их вес. II и III эффективны после появления всходов. Рекомендуется для применения: I в дозе 8,96 *кг/га* до появления всходов; II — до и после появления всходов в дозе 4,48 *кг/га*. Л. Стонов

33654. **Действие некоторых гербицидов на пастбищные травы. Мак-Калеб, Джонс** (Effect of several herbicides on pasture grasses. McCaleb J. E., Jones D. W.), Proc. Soil and Crop Sci. Soc. Florida, 1956, 16, 294—296 (англ.)

Наиболее эффективным гербицидом для многолетних пастбищных трав (свинороя, ковровой травы, бахии) является далапон (I) (14,28—50,4 *кг/га*). $CCl_3$-COONa (20,16—67,2 *кг/га*) и аминотриазол (5,6—16,8 *кг/га*) обладают более избирательным действием (поражают только ковровую траву). Монурон (5,6—56 *кг/га*) эффективен в качестве гербицида сплошного действия. Эрбон (44,8—134,4 *кг/га*) действует подобно I, но в более высоких дозах. Л. Стонов

33655. **Довсходовая борьба с сорняками в посевах сои. Индик** (Pre-emergence weed control in soybeans. Indyk Henry W.), Weeds, 1957, **5**, № 4, 362—370 (англ.)

Смеси изопропилового эфира 2,4-Д + $C_6Cl_5ONa$ (I) (1,12 + 14 *кг/га*) и I + β-хлоралллилдиэтилдитиокарбамата (II) (11,2 + 4,48 *кг/га*) наиболее эффективны в борьбе со всеми сорняками сои. I (28 *кг/га*) также хорошо поражает однодольные и двудольные сорняки, не нанося ущерба урожаю сои. N,N-диаллилхлорацетамид и II в дозе 8,96 *кг/га* лучше других уничтожали однодольные сорняки. Удовлетворительные результаты получены с алканоламиновой солью 4,6-динитро-*о-втор*-бутилфенола (6,72—8,96 *кг/га*). 2-метил-4-хлорфеноксимасляная к-та, Na-соль нафтилфталаминовой к-ты и небурон (дозы по 4,48 *кг/га*), а также амид 2,4-Д и *трис*-(2,4-дихлорфеноксиэтил)-фосфат (2,24 *кг/га*) удовлетворительно поражали сорняки, но в некоторых случаях снижали урожай соевых бобов. Л. Стонов

33656. **Лабораторный метод испытания препаратов, токсичных для погруженных водных растений. Хадсон, Хадсон** (A laboratory test for screening chemicals for toxicity to submerged aquatic plants. Hudson M. S., Hudson Bee), Weeds, 1957, **5**, № 4, 371—373 (англ.)

На растения *Ceratophylum demersum* и *Anacharis densa*, пересаженные из водоемов и выращенные на питательном р-ре в банках емк. 1 *л*, действуют определенными конц-иями изучаемых в-в. Эталоном служит арсенит Na, поражающий эти растения в конц-ии 2—3 *мг/л*. Из изученных 200 в-в только метилрозанилинхлорид и 1-хлор-2,4-динитробензол оказались активными в конц-иях $\leqslant 1$ *мг/л*. Л. Стонов

33657. **Действие некоторых гербицидов на нитрификацию в почве в лабораторных условиях. Хейл, Халчер, Чаппелл** (The effects of several herbicides on nitrification in a field soil under laboratory conditions. Hale M. G., Hulcher F. H., Chappell W. E.), Weeds, 1957, **5**, № 4, 331—341 (англ.)

Методом почвенной фильтрации изучалось влияние хлорИФК (I) и монурона (II) на рост и нитрифицирующую способность почвенных микроорганизмов. Степень превращения $NH_4(+)$ в нитрат-ион при насыщении почвы р-ром $NH_4Cl$ (почва содержала различные конц-ии I и II) подавлялась I прямо пропорционально его конц-ии, но не изменялась в присутствии II. I в конц-ии 8 *мг/л* полностью подавлял рост нитрификаторов. Нитрификационная способность подавлялась на 90 и 50% при введении соответственно I (16 *мг/л*) и II (0,4 *мг/л*). **I, II**, 2,4,5-трихлорфенокси-α-пропионовая к-та и $C_6Cl_5ONa$ сильно подавляли дыхание почвы, зараженной нитрифицирующими бактериями. Конц-ии гербицидов, подавляющие дыхание почвы на 50%, оказывают малое или никакого действия на нитрификацию в почве. Л. Стонов

33658. **Предупреждение прорастания колосьев ячменя с помощью МН-30. Ямадзаки, Ватанабэ**, Horê гидзюцу, 1957, **12**, № 3, 119—120 (японск.)

33659. **Действие сульфата дигидрострептомицина на рост первичных корней и колеоптилей пшеницы и проростков сои. Саррайе, Молинари** (Accion del sulfato de dihidroestreptomicina. Sobre el crecimiento de la raiz primaria y del coleoptilo del trigo y del talluelo de la soja. Sarraillet Jose M., Molinari Amelia E.), Rev. Fac. agron., 1956, **32**, № 1, 61—65 (исп.)

Семена пшеницы и сои помещали в чашки Петри, содержащие $10^{-6}$—1%-ные р-ры сульфата дигидрострептомицина (I). Через 111 час. прорастания определяли длину проростков. Для роста первичных корней пшеницы наиболее благоприятной была область конц-ий от $10^{-4}$% до $10^{-2}$% I. При конц-иях $> 10^{-2}$% рост корней сильно тормозился. Рост колеоптилей превышал контроль уже при конц-ии $5 \times 10^{-2}$% I, причем стимулирующее действие сохранялось до самой низкой из изученных конц-ий I ($10^{-6}$%). Рост проростков сои тормозился 0,5—1%-ными р-рами I, был равен контролю в присутствии 0,05—0,25%-ных р-ров I и стимулировался I при конц-иях I $10^{-6}$—$10^{-2}$%. А. Верещагин

33660. **Предварительное изучение возможности использования гиббереллoвой кислоты в сельском хозяйстве. Бенвенути** (Ricerche preliminari sulla possibilità di impiego dell acido gibberellico nel campo agrario. Benvenuti A.), Agric. ital., 1957, **57**, № 8, 341—365 (итал.; рез. франц.)

Растения обрабатывали 1—15 *мл* 0,01%-ного р-ра гиббереллoвой к-ты (I) или концентратом I в ланолиновой пасте. Обработка I 20—30-дневных проростков семян картофеля вызвала удлинение стеблей и хлороз листьев. Свежесобранные клубни картофеля под влиянием ежедневного нанесения водн. р-ров I уже через 10 дней выходили из состояния покоя и образовывали длинные побеги. I вызывала также ускорение прорастания клубней, вышедших из состояния покоя. Обработка I растений картофеля в течение всего периода вегетации привела к образованию у них большего числа более мелких клубней, причем вес клубней на 1 растение был несколько ниже, чем в контрольном опыте без обработки. У помидор обработка I, помимо вытягивания стеблей и хлороза листьев, вызывала изменение формы плодов. Ускорение роста в длину при периодич. орошении р-ром I наблюдали также в опытах с кукурузой. Орошение молодых початков перед цветением вызвало появление частичной стерильности (череззерницы). В колосьях пшеницы число стерильных колосков у растений, обработанных I, составляло 15—20%. Обработка I кормовых растений (люцерны, клевера и др.), вызывала усиление роста в длину, снижение содержания сырого белка и повышение содержания клетчатки; содержание липидов, экстрактивных в-в и зольных элементов не изменялось. Число листьев на 1 растение после опрыскивания р-ром I не изменялось. Опрыскивание р-ром I ускоряло выгонку ряда декоративных растений. Свежесобранные луковицы лука, обработанные I, ускоряли прорастание. У тыквы обработка I вызывала снижение урожайности на 30% по сравнению с контролем. На прорастание семян I не влияла. I может найти практич. применение для снятия состояния покоя, а также в культуре декоративных растений. А. Верещагин

**33661 К. Сельскохозяйственные инсектициды, фунгициды и гербициды. Петрашку, Бонтя** (Insecticide, fungicide şi erbicide agricole. Petraşcu Sever, Bontea Vera. Bucureşti, Ed. agro-silvică stat., 1957, 80 p., 2 lei) (рум.)

---

**33662 П. Способ получения чистого γ-ГХЦГ. Миглиц, Хенниг, Шольц** (Verfahren zur Gewinnung von reinem Gamma-Hexachlorcyclohexan. Mieglitz Karl-Heinz, Hennig Bruno, Scholz Hans). Пат. ГДР 13441, 29.06.57

Для получения чистого 100%-ного γ-ГХЦГ (I) продукт после первой кристаллизации технич. ГХЦГ из $CH_3OH$ помещают в аппарат с гладкой поверхностью (эмаль, стекло, фарфор), подвергают кристаллизации в присутствии в-в, препятствующих кристаллизации примесей (эфиры фталевой и фосфорной к-т, высшие гликоли). К технич. ГХЦГ (13% I) прибавляют 1,3 *л* $CH_3OH$, перемешивают 2 часа при 30°, осадок отделяют, фильтрат охлаждают 2 часа при т-ре —10° и получают 120 *г* 96—100%-ного **I**. 1 *кг* 96—100%-ного **I** перемешивают 2 часа при 30° с 10,2 *л* маточного р-ра от предыдущей кристаллизации, смесь фильтруют, добавляют 700 *г* триэтиленгликоля, помещают в эмалированный сосуд, охлаждают 2 часа при т-ре —10° при перемешивании, выход **I** 915 *г*, т. пл. 112—113°.

И. Мильштейн

**33663 П. Приготовление картона для получения инсектицидного дыма. Талер** (Verfahren zur Herstellung eines Kartons zur Erzeugung insekticiden Rauches. Thaler Erwin) [Nigrin-Werke Carl Gentner]. Пат. ФРГ 965455, 6.06.57

Картон (К) изготовляют из неорганич. наполнителя и горючего волокна и обрабатывают последовательно ацетоновым р-ром γ-ГХЦГ (I) и водн. р-ром кислородсодержащего соединения. Толстую бумагу, содержащую 20,5% кизельгура (II), пропитывают 25%-ным ацетоновым р-ром **I** и 10%-ным р-ром $NaNO_3$. Состав полученного К (в %): целлюлоза (III) 52,5, **II** 13,6, **I** 17, $NaNO_3$ 16,9. Аналогично получают К, содержащий (в %): **III** 48,5, **II** 23,2, **I** 14,5, $NaNO_3$-($NH_4NO_3$) 13,8.

И. Мильштейн

**33664 П. Способ получения новых производных тиофосфорной кислоты** (Nouveaux dérivés de l'acide thiophosphorique et leur procédé de préparation) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1126437, 22.11.56

Способ получения новых инсектицидных и акарицидных производных тиофосфорной к-ты общей ф-лы: $R^1O(R^2O)P(:S)R^4C_6H_4SO_2R^3$ (I), где $R^1$ и $R^2$ — одинаковые или различные низшие алкилы, $R^3$ — низший алкил, замещ. OH или галогеном или фенилом, незамещ. или замещ. галогеном, алкилом или алкоксилом или $NO_2$, $R^4$—S или O; группа $SO_2R^3$ может находится в *п*-, *о*-, или *м*-положении, а остальные положения могут быть заняты алкилом, алкоксилом, галогеном или $NO_2$. **I** получают взаимодействием хлортиофосфата общей ф-лы: $R^1O(R^2O)P(:S)Cl$ с фенолом или тиофенолом общей ф-лы $HR^4C_6H_4SO_2R^3$. К суспензии 13,8 *г* $K_2CO_3$ (II) в метилэтилкетоне прибавляют 17,2 *г* метансульфонил-4-фенола и в течение 10 мин. 18,9 *г* диэтилхлортиофосфата, смесь перемешивают 10 мин., нагревают 5 час. при 50° и добавляют 50 *мл* воды; органич. слой сушат, фильтруют, концентрируют при 60—70°/20—30 *мм*, остаток растворяют в 100 *мл* $C_6H_6$, промывают 10%-ным **II**, сушат, отгоняют р-ритель и после нагревания при 70—80° на 1 *мм* получают в остатке 29 *г* метансульфонил-4-фенилдиэтилтиофосфата (III); к смеси 1 *г* **III** в 5 *мл* ацетона (IV) + 2 *мл* $C_6H_5CH_3$ + 1,5 *г* эмульгатора добавляют **IV** до общего объема 10 *мл* и р-р эмульгируют водой, получая 0,05%-ную эмульсию **III**; **IV** можно заменить формамидом.

К. Герцфельд

**33665 П. Способ уничтожения вредителей** (Verfahren zur Schädlingsbekämpfung) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 311106, 31.01.56

Для борьбы с вредными насекомыми применяют в-ва общей ф-лы $RX(R^1Y)P(=Z)Z^1(CH_2)_nCH[(CH_2)_{n'}\cdot Z^2R^2][(CH_2)_{n''}Z^3R^3]$, (I), где R, $R^1$, $R^2$ и $R^3$ — алкил, арил, аралкил или гетероциклич. остаток, причем R и $R^1$ и соответственно $R^2$ и $R^3$ могут входить в циклич. радикал, X и Y — O, S, NH, NR; Z, $Z^1$, $Z^2$, $Z^3$ — O или S; *n*, *n′* и *n″* — целые числа. Примеры **I**: $(C_2H_5O)_2P(O)SCH_2CH(OC_2H_5)_2$, $(C_2H_5O)P(S)SCH_2CHCH_2OC(CH_3)_2O$, $(C_2H_5O)_2P(O)SCH_2CHCH_2OC(CH_3)_2O$, $(C_2H_5O)_2P(O)SCH(CH_2SCH_3)_2$ (Ia), $(C_2H_5O)_2P(S)SCH(CH_2SCH_3)_2$, $(C_2H_5O)_2P(S)OCH(CH_2SCH_3)_2$, $(C_6H_5O)_2P(O)OCH(CH_2SCH_3)_2$, $OCH(CH_3)CH_2OP(S)OCH(CH_2SCH_3)_2$, $OCH(CH_3)CH_2OP(S)CH_2CHCH_2OC(CH_3)_2O$, $[(CH_3)_2N]_2P(O)SCH(CH_2SCH_3)_2$. **I** применяют в виде р-ров, суспензий, эмульсий, дустов самостоятельно и в комбинациях с другими инсектицидами и фунгицидами. Эмульсия смеси 2 ч. **Ia**, 1 ч. неионного смачивателя, эмульгатора и 7 ч. диэтиленгликоля обладает системным действием. Опрыскивание астр 2,5%-ной водн. эмульсией препарата вызывает полную гибель листовых тлей.

А. Грапов

**33666 П. Способ уничтожения стойких вредителей древесины, а также их яиц и личинок в деревянных предметах. Беренц, Технау, Болле** (Verfahren zur Abtötung besonders widerstandsfähiger Holzschädlinge sowie deren Eier und Larven in Holzgegenständen. Behrenz Wolfgang, Technau Gerhard, Bolle Wolfram) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 962375, 18.04.57

Для защиты изделий из дерева (старинной мебели, скульптур) от точильщиков применяют $CH_3SO_2F$ (I). Изделия из дерева покрывают мешком из полиамида и вносят **I** в дозе 4 *г/м*³; через 8 час. все насекомые, их личинки и яйца погибают. Лакированные поверхности и стекло не повреждаются.

А. Грапов

**33667 П. Средства для отпугивания насекомых, содержащие эфиры пиридиндикарбоновых кислот, и метод их применения. Леонард** (Compositions containing esters of pyridine dicarboxylic acids as insect repellents and method of using. Leonard Nelson J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2757120, 31.07.56

Эфиры 2,5-(I), 2,6-(II), 2,4-(III), 2,3-(IV) пиридиндикарбоновых к-т — диэтиловые (**а**), ди-*н*-пропиловые (**б**) и ди-*н*-бутиловые (**в**) — являются эффективными средствами для отпугивания насекомых, в частности мух и комаров, и действуют сильнее, чем такие репелленты, как индалон и смесь 2-фенилциклогексанола и 2-циклогексилциклогексанола (флотский репеллент). Указанные эфиры применяют чаще всего в виде 0,5%-ных (и более концентрированных) р-ров в ацетоне, керосине и других углеводородных р-рителях путем опрыскивания или нанесения кистью на обрабатываемую поверхность: норма расхода 0,1—1,1 *г/м*². На оконные стекла, опрыснутые р-рами **Ia** и **Iб**, в течение суток не садилась ни одна муха; через месяц на эти стекла садилось мух на 95% меньше, чем на неопрыснутые. **Ia, Iб, Iв,** и **IIa, IIб** при испытаниях показали равную активность; почти так же действовали **IIIa** и **IIIб**; действие **IVa** и **IVб** было несколько слабее. Характерно, что не все изученные эфиры отпугивают насекомых; так диметиловый и диизопропиловый эфиры **I** даже при высоких конц-иях такой способности не проявили.

Г. Швиндлерман

33668 П. **Фунгицид. Моска** (Prodotto anticrittogamico. Mosca Americo). Швейц. пат. 322144, 31.07.57

Фунгицидный препарат содержит 65% солей Al, напр., нитрата, хлорида, сульфата или калиевых квасцов, 35% бентонита, следы метиленового голубого, и применяется в виде 0,75—2,0%-ной водн. дисперсии. К. Герцфельд

33669 П. **Уничтожение вредных видов грибов. Дифенбах, Нюслейн** (Bekämpfung schädlicher Pilzarten. Diefenbach Ernst, Nüsslein Josef) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1000631, 27.06.57

Для борьбы с фитопатогенными грибами применяют 0,5—1%-ные дусты или р-ры, содержащие Cu-соли моно- и диэфиров фосфорных к-т и их сернистых аналогов, а также фосфонистых, фосфоновых и амидофосфорных к-т. Примеры (указаны в-во, конц-ия в %, форма применения, название грибка, подавление роста спор в %): Cu-соль фенилфосфорной к-ты (I), 0,005, р-р, *Fusicladium dentriticum*, 100; **I**, 0,01, р-р, *Botrytis cinerea*, 96; Cu-соль *бис*-(4-нитрофенил)-фосфорной к-ты, 0,005, р-р, *Sclerotinia fructicola*, 98; Cu-соль 4-нитрофенилфосфорной к-ты, 0,005, *Macrosportum sarcinaeforme*, 100; Cu-соль пентахлорфенилфосфорной к-ты, 0,005, р-р, *S. fructicola*, 100; Cu-соль *бис*-(2,4-дихлорфенил)-фосфорной к-ты, 0,005, р-р, *Alternaria*, 100; Cu-соль дианилида фосфорной к-ты, 0,005, р-р *M. sarcinaeforme*, 100; Cu-соль бензолфосфоновой к-ты, 0,005, водн. суспенция, *B. cinerea*, 96; Cu-соль диметилтиофосфорной к-ты (50%-ный препарат), 0,01, суспензия, *S. fructicola*, 100, Cu-соль фенилтиофосфорной к-ты (50%-ный препарат), 0,01, суспензия, *A. tenuis*, 100; Cu-соль фенилфосфонистой к-ты, 0,000775, р-р, *A. tenuis*, 100. Бордосская смесь и хлорокись Cu дают аналогичный эффект во всех случаях только при конц-ии Cu 0,005%. А. Грапов

33670 П. **Гербицид и способ его получения. Барронс** (Preparat och förfarande för reglering av växters utveckling. Barrons K. C.) [The Dow Chemical Co.]. Шведск. пат. 157083, 4.12.56

Гербицидный препарат, применяемый до всхода культур, содержит диспергатор и гликоль *бис*-монобромацетат (I) общей ф-лы: $RCH(OOCCH_2Br)CH_2OOCCH_2Br$, где R — H, или $CH_3$; в качестве **I** применяют р-ры этилен- или пропиленгликоль-*бис*-монобромацетатов в конц-ии ⩾3 *г/л* воды и дозировке⩾3,3 *кг/га*, лучше 3,3—7,7 *кг/га*. Для удаления листьев хлопчатника достаточно опрыскивания эмульсией **I** в конц-ии 30 *г/л* и в кол-ве 95 *л/га*. К. Герцфельд

33671 П. **Гербицидный состав. Маури, Шлезингер** (Herbicidal composition. Mowry David T., Schlesinger Arthur H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2745729, 15.05.56

Аллиловый эфир фталевой к-ты при предвсходовом применении в виде эмульсий эффективен против бобовых и злаковых растений. Для приготовления эмульсии диаллиловый эфир фталевой к-ты (I) растворяют в органич. р-рителе и р-р смешивают с водой в присутствии эмульгатора (смесь полиалкиленгликолевого производного и алкилбензолсульфоната). Хорошие результаты получаются при содержании **I** в эмульсии от 0,1 до 2%. **I** можно применять в виде дустов и смачивающихся порошков и в смеси с инсектицидами и фунгицидами. Метиловый эфир фталевой к-ты, аллиловые эфиры N-метилкарбаминовой и тиокарбаминовой к-т и аллилсульфид неактивны против бобовых и злаковых растений, хотя последний незначительно повреждает злаки. К. Бокарев

33672 П. **Метод приготовления трихлорфенолов, обогащенных 2,4,5-изомером. Уайдигер** (Method of making trichlorophenol mixtures which are rich in the 2,4,5-isomer. Widiger Alexander H.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2756260, 24.07.56

Путем хлорирования 3,4-дихлорфенола (I) $Cl_2$-газом при 15—130° в присутствии катализатора — $FeCl_3$, $AlCl_3$ (1 вес.%) или металлич. Fe или Al (стенки сосуда) получают смесь, состоящую из 47—56% 2,4,5-трихлорфенола (II), 38—46%, 2,3,4-трихлорфенола (III), иногда с примесью тетрахлорфенола (до 15%) и непрореагировавшего **I** (до 11%); при оптим. т-ре —75—130° получены смеси с содержанием 52—56% **II** и 46—44% **III**. **I** хлорируют непосредственно или в присутствии тетрахлорэтилена или $CCl_4$; образующийся HCl должен свободно удаляться из реакционного сосуда. Смесь хлорфенолов используют при синтезе гербицидных препаратов. Г. Швиндлерман

---

**См. также:** Инсектициды: синтез 32323, 32363, 32407, 32550; произ-во 33436; анализ 34214, 34215; токсикология 12013Бх. Бактерициды и фунгициды: синтез 32557; выделение из растений 12438Бх; действие 12280Бх; предохранение древесины 33981, 33982, 33984, 33985, 34002; пищевых продуктов 34325, 34335. Регуляторы роста: синтез 32402, 32468, 32469, 32650; выделение из растений 12432Бх; произ-во 33455; действие почвенных бактерий 12196Бх; действие на растения 12470—12476Бх.

## ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

33673. **Развитие промышленности эфирных масел в Индии и Пакистане. Садгопал** (Développement de l'industrie des huiles essentielles en Inde et au Pakistan. Sadgopal), Inds parfum. et cosmét., 1957, **12**, № 11, 365—375 (франц.)

История развития индийской пром-сти эфирных масел (ЭМ), роль научных исследований и современное состояние произ-ва ЭМ. Данные о природных сырьевых источниках, выработке и экспорте скипидара, канифоли, санталового, лемонграссового, пальмарозового, джинджерграссового, эвкалиптового, ветиверового, линалоевого и гераниевого масел, масла листьев корицы, лайма, ажгонового, лимонного и апельсинового масел, экспорте семян, аниса, кориандра, черного тмина, укропа, куркума и пряностей (кардамон, корица, гвоздика, имбирь, перец), импорте камфоры, синтетич. душистых в-в, камфорного, гвоздичного, укропного, эвкалиптового, лавандового, лимонного, розового, мятного масел, масла какао и др. Рассмотрены способы получения ЭМ, планы развития пром-сти ЭМ в Индии и состояние произ-ва ЭМ в Пакистане. С. Кустова

33674. **Сообщение об изучении некоторых югославских эфиромасличных растений и эфирных масел. Туцаков** (Contributo allo studio di alcune piante aromatiche ed essenze jugoslave. Tucakov Jovan), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, **39**, № 9, 471—487 (итал.)

Изложены результаты работ по изучению лекарственных и эфиромасличных растений Югославии, ведущихся в Белградском ин-те адриатич. культур, Белградском ин-те по исследованию ароматич. и медицинских растений, ин-те фармакогнозии Белградского ун-та, Федеральной комиссии по стандартизации и других учреждениях. Приведен список 129 эфиромасличных растений Югославии, принадлежащих к 38 различным семействам. Даны карты географич. распространения эфиромасличных растений в различных районах страны и главных районов произ-ва

эфирных масел. Указаны места размещения произ-ва эфирных масел перегонкой и приведена конструкция аппарата. Подробнее описана культура важнейших возделываемых эфиромасличных растений — шалфея, розмарина и перечной мяты, а также приведены биологич. и хим. данные по 8 диким эфиромасличным растениям. А. Верещагин

33675. **Химический состав мятного масла** *Mentha piperita* **из растений, произрастающих в Джамму и Кашмире. Чаудхри, Сингх, Ханда** (Chemical composition of *Mentha piperita* oil from plants raised in Jammu and Kashmir. Chaudhry S. S., Singh Het, Handa K. L.), Indian J. Pharmacy, 1957, **19**, № 3, 74—75 (англ.)

Изучен хим. состав мятного масла, выделенного из сухих листьев и цветов растений, произрастающих в речных долинах Джамму и Кашмира. Выход масла 0,8% от веса обработанных листьев и цветочной кроны. Установлено, что масло содержит (в %): ментилацетат 20,0, свободный ментол 55,8, ментон 9,1 и 15,1 углеводородов (пинен, лимонен, кадинен и некоторые неидентифицированные терпены). В. Рабинович

33676. **Лавровое масло** *Myrcia acris* **(Порто-Рико). Гарсия-де-Мартинес-Надаль** (Puerto Rican bay oil, *Myrcia acris*. Garcia de Martinez Nadal Noemi), Amer. Perfumer and Arom., 1957, **70**, № 3, 51—55 (англ.)

Изучен состав терпеновой части (ТЧ) лаврового масла *Myrcia acris* (Порто-Рико). Хроматографированием на $Al_2O_3$ выделены *α*-пинен, мирцен, дипентен, *d,l*-фелландрен, *d*-фелландрен и цинеол-1,8. Обработкой масла KOH не достигнуто полного выделения фенолов. Установлено, что абсорбционная способность на $Al_2O_3$ бициклич. углеводородов выше, чем моноциклич. и алициклич. и возрастает с увеличением числа двойных связей в молекуле. С. Кустова

33677. **Гераниевое масло Бельгийского Конго. Нейринкс, Стрюэленс** (Geranium-oliën uit Belgisch-Congo. Neirinckx G., Struelens H.), Bull. agric. Congo Belge, 1957, **48**, № 5, 1123—1135 (флам.; рез. франц.)

Обзор литературных данных о составе африканского, испанского, французского, корсиканского и индийского гераниевых масел, физ. свойствах, содержании к-т, сложных эфиров, спиртов, цитронеллола (I) и др., а также аналитич. данных авторов о содержании I, выделении его перегонкой из масла гераней 672, 690, 692, 693. Установлено, что потеря I при перегонке не превышает 2%. Приведены графики изменения т-ры кипения, выходов, $n^{20}D$ и $[\alpha]^{20}D$ при перегонке масла, а также выходов отдельных фракций. Библ. 19 назв. С. Кустова

33678. **О дубовом мхе. Мюллер** (Concerning oakmoss. Facts and opinions. Müller Pierre), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, **30**, № 12, 1295—1297 (англ.)

Рассмотрены значение экстрактов дубового мха (ДМ) в парфюмерии, применение бензола и петр. эфира для получения экстрактов, способы отделения хлорофилла и смол (~50%) и получения экстрактов с устойчивым запахом и цветом, сведения о составе кристаллич. части экстракта, не имеющей запаха (~25%), и составе пахнущей части (~25%) (~4% атронорина, ~4% эверминового альдегида (I), легко окисляющегося в эверниновую к-ту (II), 1% хлорантранорина, немного фарнезола и гераниола). Абс. масло ДМ, по мнению автора, вместо I содержит этиловый эфир II. Приведены описание аппаратов для получения экстрактов ДМ и схемы их расположения. С. Кустова

33679. **Определение цинеола в эфирных маслах. Ос, Звавинг** (Over de cineolbepaling in vluchtige Oliën. Os F. H. L. van, Zwaving J. H.), Pharmac. weekbl., 1956, **91**, № 22, 805—809 (гол.; рез. англ.)

Изучен метод Коккинга (Cocking T. T., Perfum. Essent. Oil Rec., 1927, **18**, 765, 254) с применением цинеола и *о*-креозола высшей чистоты. Т-ра застывания чистого комплекса цинеола с *о*-крезолом 56,5°, но для практич. применения можно пользоваться величиной 55,2°. Приведены результаты применения метода в 9 различных лабораториях при испытании одного и того же образца масла. Изучено влияние примеси спиртов, сложных эфиров и кетонов в искусственно приготовленном масле розмарина. Для масел нормального состава метод является достаточно точным. Описан метод, предложенный Голландией для Международной организации стандартизации. В. Уфимцев

33680. **Опытная установка для экстракции и дистилляции. Турнер** (Une usine pilote d'extraction et distillation. Tournaire G.), Parfums, cosmét., savons, 1956, № 130, 101—102 (франц.)

Для проверки лабор. работ предложена опытная установка для переработки различного растительного сырья. Установка может служить для экстракции сырья различными р-рителями при т-ре окружающей среды и т-ре кипения р-рителя; для отгонки с водяным паром и вакуум-дистилляции эфирных масел; для непрерывной когобации дистилляционных вод и др. Аппарат изготовлен из нержавеющей стали, содержащей молибден. Он может быть экстрактором и перегонным кубом и снабжен двумя комплектами различных сеток для переработки тонкоизмельченного и неизмельченного сырья. Установка имеет все необходимые контрольно-измерительные приборы. Вся установка с оборудованием (насосы, моторы и др.) компактно размещена в металлич. основе. Имеется площадка для обслуживания. Разгрузка аппарата производится при помощи системы блоков. С. Кор

33681. **Душистые вещества в текстильной промышленности и производстве моющих средств. Бергвейн** (Duftstoffe in der Textil- und Wäscherei-Industrie. Bergwein K.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, **12**, № 10, 665—667 (нем.)

Обзор применения душистых в-в в указанных отраслях пром-сти. Л. Шулов

33682. **Факторы, влияющие на устойчивость отдушки на коже. Уэлс** (Facteurs influençant la persistance des parfums sur la peau. Wells F. V.), Inds parfum. et cosmét., 1957, **12**, № 11, 354—360 (франц.)

Изучена устойчивость запаха некоторых душистых в-в при их нанесении на живую кожу. Найдено, что наиболее устойчивы запахи: метилнонилацетальдегида, эвгенола и родственных ему фенольных производных; особенно же устойчив запах цитронеллола. Нанесение на кожу водн. пленки восстанавливает запах и делает его более устойчивым. Е. Смольянинова

33683. **Отдушки и политен. Возможность применения отдушенного политена в промышленности дезодорантов. Бассири** (Perfumes and polythene. Possibility of using perfumed polythene in the industry of deodorizers. Bassiri T.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, **48**, № 11, 549—552 (англ.)

Показана нецелесообразность применения контейнеров из политена для душистых в-в и готовых композиций, так как последние просачиваются сквозь стенки, часто наблюдается изменение запаха душистых в-в, а иногда полное или частичное их осмоление; деформируются и размягчаются стенки флаконов. Перечислены испытанные душистые в-ва. Показана возможность отдушивания изделий из политена и применения их в качестве дезодорантов. Е. Смольянинова

33684. **Мыльные отдушки. Датт** (Soap perfumes. Dutt S.), Indian Soap J., 1957, 23, № 1, 3—9 (англ.)

Описаны мыльные отдушки (цветочные, фруктово-цветочные, пряные, бальзамич. и фантазийные) и приведен перечень применяемых в мыльных отдушках душистых в-в и эфирных масел с указанием их стойкости в мылах. Кратко дан состав мыл.

Е. Смольянинова

33685. **Физико-химические основы определения запаха мыла. Сфирас** (Problemi fisico-chimici nella profumazione dei saponi. Sfiras J.), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, 39, № 8, 396—401 (итал.)

Описан сконструированный автором аппарат для выделения из мыла содержащихся в нем душистых в-в. Описаны результаты изучения запаха мыл различного состава.

А. Верещагин

33686. **Неионные поверхностноактивные агенты и их применение в косметических препаратах. Мур, Белл** (Non-ionic surface-active agents and their utilisation in cosmetic preparations. Moore C. D., Bell Maurice), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1956, 29, № 8, 893—896 (англ.)

Характеристика неионных поверхностноактивных агентов, состав и приготовление косметич. препаратов, в которых они применяются.

Г. Молдованская

33687. **Перспективы использования ланолина. Колберт** (Lanolin and its forward look. Colbert Irving), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 70, № 1, 41—45 (англ.)

Подробно описаны главные составные части ланолина. Рассмотрены свойства некоторых производных ланолина, получаемых гидрогенизацией или заменой водорода в свободных гидроксильных группах оксиэфиров (имеющихся в значительных кол-вах в ланолине) ацилами. Такие и подобные производные по своим свойствам в значительной степени отличаются от исходных продуктов и служат основой для создания разнообразных косметич. препаратов. Приведен перечень основных косметич. продуктов, в рецептуру которых входят ланолин и его производные.

С. Светов

33688. **Жидкий ланолин. Лауэр, Крессн** (Liquid lanolin. Lower E. S., Cressey S.), Drug and Cosm. Ind., 1957, 81, № 4, 450—451, 550—551 (англ.)

Рекомендуется применять в косметич. препаратах жидкий ланолин (нейтр. эфиры ланолина), которым можно полностью заменить ланолин в косметич. препаратах (применение последнего не исключается), в частности для тех, в которых за счет ланолина появляется «клейкость». Приведены рецептура косметич. препаратов, содержащих жидкий ланолин (детские масла, жидкий грим, препараты для волос, лосьоны, губные помады (вместо касторового масла) и др. См. также РЖХим, 1958, 2396.

Е. Смольянинова

33689. **Силиконы как средства, защищающие кожу. Форсман, Нильсен, Викстрём** (Silikon som hudskyddande meder. Forsman Anders, Nilzén Ake, Wikström Kjell), Farmac. revy, 1956, 55, № 2, 24—29 (шведск.)

33690. **Исследование антисептического действия косметических препаратов, содержащих эфирные масла. Часть II. Косметические кремы. Коккини, Ровести** (Esperienze di antisepsi cutanea in prodotti di bellezza attraverso costituenti di olii essenziali. Nota II.— Latti per cosmesi. Cocchini Aldo., Rovesti Paolo), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1956, 38, № 7, 346—347 (итал.)

Исследовалось антисептич. действие эфирных масел, применяемых для изготовления косметич. продуктов, на стафилококках, *B. Coli* и плесени. Наличие 0,5% фенолов (карвакрол), 0,3% альдегидов (цитраль), 0,5% спиртов (линалоол), 0,25% эфиров (линалилацетат) задерживает развитие бактерий, но не препятствует росту плесени. Наличие полиоксиэтиленов сильно препятствует антисептич. действию. Часть I см. РЖХим, 1957, 28495.

Л. Фрейдкин

33691. **Гормоны фруктов. Ривера** (Hormo-fruits Rivera Silvio), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 69, № 5, 40—41 (англ.)

Гормоны фруктовых и растительных соков оказывают положительное действие на оживление и омолаживание кожи.

Н. Соловьева

33692. **Растительные трефоны в косметике. Ровести** (Les tréphones végétales en cosmétique. Rovesti Paolo), Parfum. mod., 1956, 48, № 54, 92—95 (франц.)

Найдено, что трефоны (Т) дрожжей, оплодотворенной завязи высших растений, проросших семян злаков и бобовых, выделенные в максимально конц. состоянии (метод выделения описан), примененные в бентонитовых масках, активирует клеточный метаболизм кожных покровов (истощенная и старая кожа). Наилучший результат дали Т, выделенные из проросших семян злаков, затем Т, выделенные из оплодотворенной завязи растений и, наконец, Т, выделенные из дрожжей. Т растворимы в воде, полностью диализируются, не осаждаются 95%-ным спиртом, осаждаются при щел. pH абс. спиртом, растворимы в 90%-ной $CH_3COOH$; не вызывают раздражения кожных покровов. Растительные Т более стойки и лучше сохраняются, чем животные; они являются биокатализаторами, действующими как стимуляторы клеточного размножения в кожных покровах.

Е. Смольянинова

33693. **К образованию пигмента меланина у людей. Либе** (Zur Melaninpigmentierung beim Menschen. Liebe H. G.), Kosm. Menatsschr., 1957, 6, № 9, 3—4 (нем.)

Дано морфологич. и хим. объяснение образованию пигмента меланина у людей и изменение его под действием биохим. факторов.

И. Милованова

33694. **Система амин — тиогликоля — аммиак. Хейлингёттер, Комароми** (Das System Amin — Thioglykolat — Ammoniak. Heilingötter R., Komaromy R.), Parfüm. Kosmetik, 1957, 38, № 10, 565 (нем.; рез. англ., франц.)

Указано на необходимость замены аммиака (I) при приготовлении тиопрепаратов другими щел. в-вами, менее вредными для волос и оказывающими размягчающее действие. При нейтр-ции тиогликолевой к-ты I заменяют моноэтаноламином, триэтаноламином, едким натром и другими и прибавляют I после нейтр-ции для создания щел. среды. Приведены различные системы тиогликолевых р-ров.

И. Милованова

33695. **Действие щелочей на тиогликолевую кислоту. Рюмеле** (Die Einwirkung von Alkalien auf die Thioglykolsäure. Ruemele T.), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 6, 325, 326, 329 (нем.; рез. англ., франц.)

Потенциометрическим титрованием определено влияние $NH_4OH$, NaOH, KOH, $Sr(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$, используемых в произ-ве депиляториев и средств холодной завивки волос, на тиогликолевую к-ту (I). Определены pH 0,1 н. р-ра I при добавлении 0,1 н. р-ра щелочей (р-р $Ca(OH)_2$ — 0,4 н. по CaO) и показано, что нейтр-ция р-ров I наступает при pH 6,5 ($NH_4OH$, $Sr(OH)_2$), 7,9 (NaOH), 7,75 (KOH) и 7,8 ($Ca(OH)_2$). Установлено, что до нейтр-ции pH р-ров I увеличивается быстрее при добавлении $NaOH < Ca(OH)_2 < KOH < Sr(OH)_2 \leqslant NH_4OH$, а после нейтр-ции — при добавлении $Sr(OH)_2 < KOH < NaOH < NH_4OH < Ca(OH)_2$. Приведены кривые титрования.

С. Кустова

**33696. Толкование и применение измерений текучести. Уэлтман** (Interpretations and applications of flow measurements. Weltmann Ruth N.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 6, 599—618 (англ.)

Изучена текучесть кремов, зубных паст и других материалов при различных условиях при помощи визкозиметров капиллярного и ротационного типов. Найдено, что текучесть зависит от физ. и хим. изменений в процессе произ-ва и что это свойство может применяться для характеристики и контроля материалов. И. Вольфензон

**33697. Новое приспособление и методы, улучшающие измерение степени распыления образца. Рут** (New device and methods improves spray pattern measurement. Root Morris J.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 7, 47 (англ.)

Описывается простой и быстрый метод качеств. оценки распыляемых аэрозолей, основанный на ударении брызг о бумагу, предварительно обработанную смесью талька с красителем, причем, последний переходит в р-р аэрозоля и абсорбируется. Размер окрашенных пятен прямо пропорционален размеру частиц жидкости при ударе о бумагу. Приводится описание прибора и ф-ла для расчета кол-ва разбрызгиваемого материала. А. Вавилова

**33698. Вопросы упаковки для аэрозольных препаратов. Генцш** (Abpackungsmöglichkeiten in Aerosolform. Genzsch Erwin O.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 2, 40 (нем.)

Описаны различные аппараты и машины, применяемые в аэрозольной пром-сти для заполнения сосудов аэрозолями. Л. Шулов

---

**33699 К. Эфирные масла. Климек** (Olejki eteryczne. Klimek Romuald. Warszawa, Wydawn. Przem. Lekkiego i Spożywcz., 1957, 484 s., il., 70 zł) (польск.)

---

**33700 П. Приготовление гвайазулена дегидрированием с серой соединений терпенового ряда. Стилман, Линдсет** (Preparation of quaiazulene by sulfur dehydrogenation of terpene-type compounds. Steelman Sanford L., Lindseth Frank J.) [Armour and Co.]. Пат. США 2734931, 14.02.56

Дегидрированием гвайола (I) и гвайена (II), парфениола, аромадендрена, ледола и $\alpha$-гурьена с S (аморфной или кристаллич.) получают гвайазулен (III). Смесь 35 *г* гваяковой смолы (IV) (около 70% I), 70 *г* парафина и 15 *г* S нагревают 1—1,5 час. при 185—190°/100 *мм*, отгоняют III при 150—180°/8—15 *мм* и очищают как обычно. Выход 8—9 *г*; пикрат, выход 20,1%, т. пл. 123—124°. Если берут 35 и 140 *г* парафина или проводят р-цию без него, выход III, соответственно, равен 15,5, 20,6 и 10—11%. При дегидрировании смеси II с парафином (1 : 2) выход III 20%. Заменив парафин воском Dee Tee, т. пл. 60—63°, из 35 *г* IV получают 2,6 *г* III. С. Кустова

---

**См. также:** Содержание эф. масла: в листьях лавра 12445Бх, во мхах 12446Бх, в мелиссе 12447Бх. Парфюм. ф-ка «Новая заря» за 40 лет Сов. власти 31311, Алексеевский эфиромаслоэкстракционный Комбинат за 40 лет 31312. Терпены 32585—32587

## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

**33701. Физическое созревание аммиачных фотографических эмульсий. Малиновский** (Физическо зреене на амонячни фотографски емулсии. Малиновски И.), Изв. Бълг. АН Отд. физ.-матем. и техн. н. Сер. физ. 1957, 6, 329—365 (болг.; рез. русск., англ.)

Процесс физ. созревания (ФС) аммиачных эмульсий исследовали на эмульсии, по свойствам близкой к крупнозернистой AgBr-эмульсии, применяемой в произ-ве фотографич. материалов. При исследовании зависимости среднего размера зерен от продолжительности ФС показано, что кривая процесса ФС не отвечает линейной зависимости, вытекающей из теоретически рассчитанного ур-ния $1/N = 1/N_0 + kt$, где $N$ — число зерен в единице объема эмульсии и $t$ — время, а имеет S-образную форму. 1-й участок кривой соответствует росту крупных кристаллов за счет растворения более мелких зерен, 2-й — резкому изменению скорости увеличения размеров зерен за счет коалесценции (К) отдельных зерен в более крупные агрегаты. Исследовалось влияние на скорость ФС конц-ии желатины, аммиака, KBr, KJ, а также сорта желатины. В условиях ФС в аммиачной среде адсорбционные желатиновые слои разрушаются, теряют свои защитные свойства и дают возможность протекать процессу К. Форма кривой ФС зависит от конц-ии той желатины, которая присутствует при осаждении AgBr. Процесс К начинается раньше и протекает интенсивнее при удалении из желатины ингибиторов и сенсибилизаторов. Предполагается, что в-ва, содержащие лабильно связанную серу, адсорбируются на зернах AgBr и, таким образом, более эффективно препятствуют их К. Т. Ткаченко

**33702. Дисмутация тиосульфата до сульфида в присутствии солей серебра (III). Дюранте, Пурадье** (Dismutation du thiosulfate en sulfure en présence de sels d'argent (III). Duranté Monique, m-me, Pouradier Jacques), Sci. et inds Photogr., 1957, 28, № 5, 194—195 (франц.)

При взаимодействии тиосульфата (I) с солями Ag происходит дисмутация I с образованием $Ag_2S$ и $Na_2SO_4$. Изготовлены два образца I, меченные радиоактивной $S^{35}$, и полученные первый 2-часовым кипячением серного цвета, меченого $S^{35}$, с р-ром $Na_2SO_3$, а второй кипячением обычного серного цвета с р-ром меченого $Na_2SO_3$. Дисмутация этих образцов I взаимодействием их р-ров с р-рами $AgNO_3$ показали, что при первом способе получения I радиоактивным оказался только осадок $Ag_2S$, тогда как при втором способе получения I радиоактивностью обладал почти исключительно $Na_2SO_4$ упаренного фильтрата. Это показывает, что атомы S в I неравноценны, между ними не происходит обмена и $Ag_2S$ образуется только за счет атомов присоединенной к сульфиту натрия элементарной серы. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 26318. Н. Спасокукоцкий

**33703. Ацилиндазолоны. I. Изучение процесса цветного проявления с ацилиндазолонами. Еннен** (Acylindazolone, I. Mitteil.) Zur Kenntnis der Farbentwicklung mit Acylindazolonen. Jennen J. J.), Meded. Vlaamse chem. verenig., 1956, 18, № 3, 43—58 (нем.)

Описаны хим. сущность процесса цветного проявления (ЦП) и возможный механизм р-ции продуктов окисления диалкил-*п*-фенилендиамина (I) с производными пиразолона (5), а также индазолона (II). Автор предполагает, что при р-ции II с катионом хинондиимина происходит превращение 5-членного кольца в 6-членное и получается лейкосоединение, образующее при окислении краситель (К) ряда бензтриазола, который затем претерпевает перегруппировку и образует К, могущий существовать в двух мезомерных формах (III, IV). Алкильные и фенильные группы II в положениях 1 и 2 препятствуют р-ции ЦП. I, содержащие *о*-метильный остаток, не реагируют с II. При наличии в положениях 1 и 2 II легко отщепляю

щихся ацильных групп при ЦП образуются обычные пурпурные К. II с карбэтоксигруппой в положении 1 образует оранжевый К. Автор высказывает мнение, что в данном случае происходит образование лейкосоединения с 5-членным кольцом и последующее расширение кольца с образованием катиона К производного бензтриазона (4). Наличие сульфамидной группы в положении 5 повышает подвижность COOR-группы, которая отщепляется при ЦП, в результате чего образуется пурпурный К индазоцолового ряда. Дано описание эксперим. части. Библ. 21 назв. И. Соловьева

---

33704 П. **Способ и аппарат для непрерывного изготовления фотографических эмульсий.** **Криванек** (Procédé et dispositif pour la fabrication en continu d'émulsions photographiques. Krivanek Ladislav). Франц. пат. 1111027, 21.02.56

Для непрерывного изготовления фотографич. эмульсий (Э) р-ры солей вводят в трубчатый аппарат, состоящий в соответствии со стадиями изготовления Э из секций для эмульсификации, физ. созревания и др. Все операции изготовления Э проводятся при перемешивании. Р-ры желатины с галоидными солями и р-р $AgNO_3$ из 4 сосудов при помощи помп поступают в необходимых кол-вах в реакционный приемник, в котором поддерживается т-ра 40—70° горячей водой, циркулирующей в рубашке аппарата. Во 2-й секции аппарата при той же т-ре проводится физ. созревание Э. В следующей секции Э промывается при помощи диффузии в теплую воду, при этом поддерживается давление, попеременно большее или меньшее давления окружающей среды. Промытая Э поступает в секцию хим. созревания, в которую из отдельного сосуда вводится добавочный р-р желатины с химически активными в-вами. В последней секции в Э вводятся стабилизаторы, сенсибилизаторы, дубители и поверхностноактивные в-ва. После фильтрации Э поступает на поливную машину. Во 2-м варианте способа Э после физ. созревания охлаждается, студенится и измельчается. Пример. Для изготовления позитивной Э применяют длинный трубчатый аппарат из нержавеющей стали, в который поступают при помощи 2 помп р-р желатины и KBr и р-р $AgNO_3$ следующего состава: А. KBr 700 *г*, KJ 50 *г*, желатина 3240 *г*, воды 20 *л*, т-ра 47°. Б. Вода 19 *л*, $AgNO_3$ 1020 *г*, $NH_4OH$ до осветления р-ра, т-ра 32°. В рубашке аппарата циркулирует вода (50°). Перед окончанием процесса к смеси прибавляют необходимое кол-во 3-го р-ра состава: 40%-ный р-р HCOH 40 *мл*, денатурированный спирт 400 *мл*, 5%-ный р-р хромовых квасцов 900 *мл*, $CH_3COOH$ в кол-ве для нейтр-ции $NH_4OH$, вода 7,7 *л*, т-ра 20°. Скорость поступления Э ~ 2 *л* в 1 мин., что достаточно для поливной машины шириной 660 *мм*. В течение 4 час. изготовляют 450 *м* рулонной фотобумаги. К. Мархилевич

33705 П. **Процесс получения изображений с помощью переноса и необходимые материалы.** **Ланд** (Photographic processes for producing prints by transfer and products useful in connection therewith. Land Edwin H.) [Polaroid Corp.]. Пат. США 2740715, 3.04.56

См. англ. пат. 739027, РЖХим, 1958, 26338

33706 П. **Способ нанесения защитного слоя на фотографический отпечаток.** **Стейл** (Method of applying a protective coating over a photographic print. Staehle Henry C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2751315, 19.06.56

При нанесении защитных слоев на поверхность негативов и отпечатков достигается улучшение свойств поверхности. Фотографич. материал с изображением накладывают на поверхность пластинки, покрытую тонкой гидрофобной пленкой из водн. кол. дисперсии некоторых полимеров. Затем отпечаток отделяют; на поверхности слоя остается прозрачный слой полимеров. Могут быть применены сополимеры метил-, этил-, пропил- и бутилакрилатов, напр. *н*-бутилакрилата и изопропилакрилата с одним мономером из группы в-в, к которой относятся стирол, акрилонитрил, метакриламид, N-метилметакриламид, N-этилметакриламид и N-изопропилакриламид. Особенно пригодны водн. дисперсии сополимеров состава: N-метилметакриламид 4%, *н*-бутилакрилат 48%, акрилонитрил 48%, N-метилметакриламид 8%, *н*-бутилакрилат 46%, акрилонитрил 46%; N-метилметакриламид 8%, *н*-бутилакрилат 36,8%, акрилонитрил 55,2%, N-метилметакриламид 12%, *н*-бутилакрилат 44%, акрилонитрил 44%. Пример. Полимер латекс (40%-ный по весу сополимер этилакрилата и акрилонитрила 50 : 50) 250 *мл*, полимер латекс (20%-ный по весу сополимер *н*-бутилакрилата, метакриламида и стирола 59 : 16 : 25) 80 *мл*, бутиловый спирт 2 *мл*, толуол 14 *мл*, бутилацетат 9 *мл*. Органич. р-рители поглощаются при перемешивании в течение 12 час. В состав защитного слоя для цветных изображений может быть для повышения сохраняемости включено в-во, поглощающее УФ-лучи. Предпочтительнее вводить это в-во в эмульсионный слой и затем наносить защитный слой. Р-р 1 *г* 2-фенилимино-3-фенил-4-кето-5-(2′-сульфобензаль)-тиазолидина в 6 *мл* метилэтилкетона и 40 *мл* воды наносят на цветной отпечаток, избыток удаляют и сушат. Может быть прибавлен голубой и пурпурный красители для компенсации желтоватого оттенка. К. Мархилевич

33707 П. **Способ получения репродукций, в особенности печатных клише, с помощью диазосоединений** (Processes for making reproductions especially printing plates with the application of diazo compounds) [Kalle & Co. A.-G.]. Англ. пат. 732544, 29.06.55

Репродукции, в особенности печатные клише, получают нанесением на пластину светочувствительного слоя, содержащего нерастворимый в воде 2-диазофенол-1 или 1-диазофенол-2 бензольного или нафталинового ряда. После экспозиции светом изображение проявляют при помощи органич. р-рителей или их смеси в присутствии воды или солей, а также без них. Позитивное изображение получают с негатива оригинала, а негативное изображение — с позитива оригинала. Слои с указанными компонентами могут длительно храниться без света и пригодны для немедленного применения. Al-пластину с зернистой структурой при вращении покрывают 1%-ным р-ром N,N′-ди-(бензохинон-3″,4″-диазид-3′-сульфонил-1″)-4,4′-диаминодифенила (I) в $HOCH_2CH_2OCH_3$, слой сушат и экспонируют под оригиналом светом дуговой лампы. Освещенные участки пластины приобретают красновато-коричневую окраску. Неразложенное диазосоединение с неосвещенных участков удаляют тщательной промывкой 65%-ным спиртом, а затем изображение кратковременно обрабатывают 1%-ной $H_3PO_4$. С негатива оригинала получают позитивное изображение, имеющее сродство к жирной типографской краске. Методы получения диазофенолов: N,N′-ди-[N-(бензохинон-3″,4″-диазид-3″-сульфонил-1″) -*п*-аминобензолсульфонил]-*о*-фенилендиамин получают р-цией бензоксазолон-5-сульфохлорида с N,N′-ди-(4′-аминобензолсульфонил-1′)-*о*-фенилендиамином в диоксане с пиридином в кол-ве, достаточном для связывания образующегося HCl, расщеплением оксазолонового кольца NaOH и диазотированием продукта. Аналогично при применении бензидина, вместо указанного *о*-фенилен-

диамина, получают I или из 7-метилбензоксазолон-5-сульфохлорида и 4,4′-диаминодифенилметана — N,N′-ди-(6″-метилбензохинон - 1″,2″-диазид - 2″-сульфонил-4″)-4,4′-диаминодифенилметан. N,O-ди-(бензохинон-1″,2″-диазид-2″-сульфонил-4″) -4-окси-4′-аминодифенил получают конденсацией бензохинон-1,2-диазид-2-сульфохлорида-4 с 4-амино-4′-оксидифенилом в диоксане в присутствии пиридина и длительной обработкой продукта р-ции водой. O-(нафтохинон-1,2-диазид-2-сульфонил-5)-гликоль получают нагреванием соответствующего сульфохлорида с гликолем. O,O′-ди-(5″-метилбензохинон-1″,2″-диазид-2″ - сульфонил-4″)-4,4′-диоксидифенилсульфон получают р-цией 5-метилбензохинон-1,2-диазид-2-сульфохлорида-4 с 4,4′-диоксидифенилсульфоном при наличии соды. Аналогично получают N-этил-β-нафтиламид, β-нафтиловый эфир, дигидрохиноновый эфир, 9′,4′-дихлорфениловый эфир, 2,4,4-триоксидифениловый эфир и 5-бензоиламино-1-нафтиловый эфир нафтохинон-1,2-диазид-2-сульфокислоты-5. В. Уфимцев

**33708 П. Производные пиразолона и их применение в качестве компонент при цветном проявлении** (Pyrazolone derivatives and their use as colour couplers in colour photographic development) [Kodak, Ltd.] Англ. пат. 737105, 21.09.55

В качестве цветных компонент применяют производные пиразолона ф-лы X—CONH—D—N—N=C—(NHCOZ)—CH$_2$—CO (I) (кольцо: N и CO связаны), где D — *n*-фениленовая группа; X — арил; Z — алкил, аралкил или арил. I получают ацилированием 1-нитроарил-3-аминопиразолона (5), восстановлением $NO_2$-группы и ацилированием 2-й $NH_2$-группы или сначала восстановлением $NO_2$-группы и одновременным ацилированием обеих $NH_2$-групп. Пример. 1- 4′-[3″-(4‴-*трет*-амилфенокси)-бензамино] - фенил }-3-[3″-(4‴-*трет*-амилфенокси) - бензамино]-пиразолон (5) получают прибавлением 3-(4′-*трет*-амилфенокси)-бензоилхлорида к р-ру 1-*n*-аминофенил-3-аминопиразолона (5) в $C_5H_5N$. Аналогично получают 1- { 4′-[3″-(4‴-*трет*-амилфенокси)-X-хлорсульфонилбензамино]фенил} -3[3′-(4″-*трет*-амилфенокси)-X-хлорсульфонил]-бензаминопиразолон (5). 1- {4′-[3″-(4‴-*трет*-амилфенокси) - X-хлорсульфонилбензамино] - фенил } -3-(2′,4′-ди-*трет* - амилфенокси) - ацетаминопиразолон (5) получают обработкой р-ра 1-(4′-аминофенил)-3-(2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси) - ацетоаминопиразолона (5) в диоксане р-ром 3-(4′-*трет*-амилфенокси)-X-хлорсульфонилбензоилхлорида в диоксане при наличии хинолина. Аналогично получают 1-[4′-(3″-хлорсульфонилбензамино)-фенил] - 3-лауроиламинопиразолон (5), 1-[4′-(2″-сульфобензамино) - фенил]-3-стеароиламинопиразолон (5), 1-[4′-(3″-хлорсульфонилбензамино-фенил]-3-стеароиламинопиразолон (5), 1-[4′-(3″-сульфобензамино) - фенил]-3-[γ-(2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси)-бутирамино]-пиразолон (5) и 1-[4′-(3″-сульфобензамино)-фенил]-3-(2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси) -ацетаминопиразолон (5). 1-*n*-аминофенил-3-аминопиразолон (5) получают восстановлением водн. суспензии 1-*n*-нитрофенил-3-аминопиразолона (5) (II) $H_2$ в присутствии Рэней-Ni. II получают нагреванием этилового эфира моноимидомалоновой к-ты и *n*-нитрофенилгидразина в $C_5H_5N$. 1-(4′-нитрофенил)-3 - (2′,4′-ди-*трет*-амилфенокси)-ацетаминопиразолон (5) синтезируют ацилированием II 2,4-ди-*трет*-амилфеноксиацетилхлоридом в сухом диоксане и нитрогруппу восстанавливают $H_2$ в присутствии Рэней-Ni в бензоле. 3-(4′-*трет*-амилфенокси)-X-хлорсульфонилбензоилхлорид получают кипячением X-хлорсульфонил - 4-*трет*-амилфенокси-3-бензойной к-ты (III) с $PCl_5$. III получают прибавлением 4′-*трет*-амилфенокси-3-бензойной к-ты (IV) малыми порциями к охлажд. хлорсульфоновой к-те. IV синтезируют нагреванием смеси *м*-бромбензойной к-ты, *n*-*трет*-амилфенола, NaOH и порошка медной бронзы. Эти компоненты можно вводить в галоидосеребряные эмульсии или цветные проявляющие р-ры. И. Соловьева

**33709 П. Способ получения желтых маскирующих изображений для пурпурных негативов, получаемых цветным проявлением в фотографических слоях с цветными компонентами. Бургардт, Рекцигель, Валь** (Verfahren zur Erzeugung von gelben Maskenbildern für purpurfarbige nach dem Verfahren der farbigen Entwicklung in Farbkomponenten enthaltenden photographischen Schichten hergestellte Bilder. Burgardt Lothar, Reckziegel Erich, Wahl Ottmar) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 950617, 11.10.56

Для компенсации вредного поглощения пурпурных красителей в синей зоне спектра в фотографич. галоидосеребряных слоях с пурпурными негативными изображениями получают желтые позитивные маскирующие изображения (МИ). Для получения МИ неиспользованные в процессе проявления цветные компоненты превращают в желтые красители действием альдегидов ряда пиррола, индола, карбазола или их производных, напр. анилов. Образующиеся желтые красители не поглощают лучей зеленой зоны и не дают эффекта перемаскирования. Примеры. 1. Экспонированный материал, содержащий в среднем (зеленочувствительном) слое пурпурную компоненту 1-(4′-фенокси-3′-сульфофенил) -3-гептадецилпиразолон (5) проявляют в диэтил-*n*-фенилендиаминовом проявителе, промывают и обрабатывают 0,5%-ным слабощел. р-ром *м*-метоксианила 2-карбоксииндол-3-альдегида (I); затем отбеливают, фиксируют и промывают. В результате обработки в слое, содержащем пурпурный негатив, образуется желтое позитивное маскирующее изображение. Вместо р-ра I могут быть применены 0,5—10%-ные слабощел. р-ры *м*-диметиламиноанила N-этилкарбазол-3-альдегидсульфокислоты или *м*-оксианила α-пирролальдегида. 2. Экспонированный материал, содержащий в верхнем, несенсибилизированном слое пурпурную компоненту пиразолонового ряда, а в среднем — желтую компоненту, после цветного проявления и промывки обрабатывают 0,5—10%-ным щел. р-ром *м*-сульфанила N-этилкарбазол-3-альдегида (II), затем отбеливают, фиксируют и промывают. В верхнем слое наряду с пурпурным изображением образуется желтое маскирующее изображение. Можно также применять щел. р-ры сульфанила 1-метил-2-фенилиндол-3-альдегида или *м*-оксианила 2,4-дифенилпиррол-5-альдегида. Для получения сульфокислоты N-этилкарбазол-3-альдегида конденсируют N-этилкарбазол с формилметиланилином в присутствии $POCl_3$ при 30—35°, а затем при 40—45° и выливают в воду. Образовавшийся N-этилкарбазол-3-альдегид после перекристаллизации из спирта (т. пл. 81°) сульфируют олеумом при 0° и очищают осаждением HCl из метанольного р-ра. Л. Крупенина

**33710 П. Светочувствительные галоидосеребряные слои для получения корректированного цветного частичного изображения. Виттум, Хердл** (Lichtempfindliche photographische Silberhalogenid-Emulsionsschicht zur Herstellung eines farbberichtigten Farbteilbildes. Vittum Paul Wendel, Herdle Rebecca Jean Arnold) [Eastman Kodak Co.] Пат. ФРГ 924966. 10.03.55

Фотографические эмульсионные слои одновременно содержат окрашенную компоненту (I) и бесцветную компоненту (II), которые в процессе цветного проявления (ЦП) образуют с продуктами окисления проявляющего в-ва один и тот же краситель, поглощающий преимущественно в одной спектральной зоне и дополнительно в другой зоне. Поглощение I соответствует дополнительному поглощению образующегося при ЦП

красителя. Пример. 7 *г* *п*-(*п′*-*трет*-бутилфенокси)-анилида 1,2-оксинафтойной к-ты (**II**) и 3 *г* *п*-(*п′*-*трет*-бутилфенокси)-анилида 1-окси-4-(*о*-метоксифенилазо)-2 нафтойной к-ты (I) растворяют в 22,5 *г* три-*о*-крезилфосфата и полученный р-р смешивают с 40 *мл* 2%-ного р-ра желатины, содержащего 1,5 *г* триизопропилнафталинсульфоната. Смесь пропускают многократно через кол. мельницу и добавляют к 1000 *мл* расплавленной сенсибилизированной к красным лучам галоидосеребряной эмульсии. Получаемый фотографич. слой после ЦП образовывал сине-зеленое изображение. Аналогично получают эмульсию, содержащую 7,5 *г* 4.6-дихлор-5-метил-2- (*п′*-*трет*-амилфеноксиацетамино)-фенола и 2,5 *г* *п*-(*п′*-*трет*-бутилфенокси)-анилида 1-окси-4-фенилазо-2-нафтойной к-ты. В качестве **I**, образующих сине-зеленое изображение, даны 4-*п*-*трет*-амилфеноксифенилазо-5-*п″*-амилфенилсульфамино-1-нафтол и *п*-(*п′*-*трет*-бутилфенокси)анилид 1-окси-4- (*о″*-метокси-*п″*-нитрофенилазо)-2-нафтойной к-ты. Для получения пурпурного изображения применяют смесь 7 *г* 1-фенил-3-пальмитоиламинопиразолона (5) и 3 *г* 1-фенил-3-пентадецил-4-*п*-ацетаминофенилазопиразолона (5). Применяют проявитель состава: на 1 *л* воды 2 *г* 2-амино-5-диэтиламинотолуолхлоргидрата, 2 *г* $Na_2SO_3$, 20 *г* $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ и 2 *г* KBr, и обычные кислый дубящий фиксаж и отбеливающий р-р. И. Соловьева

33711 П. **Цветные компоненты производные поливинилсульфамидов. Минск** (Polyvinyl sulfonamide color couplers. Minsk Louis M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2759816, 21.08.56

Недиффундирующие полимерные цветные компоненты (ПК) ф-лы —$CH[C_6H_4(SO_2NHR)]$—CH—, где R — группа, образующая краситель, получают взаимодействием хлорангидридов полимерных сульфокислот с компонентами, содержащими свободную аминогруппу. Примеры. ПК (**I**; R — *п*-бензоилацетаминофенил) получают прибавлением 4,5 *г* *п*-аминобензоилацетанилида и 5 *мл* $C_5H_5N$ к 3,3 *г* поливинилбензоилсульфохлорида, диспергированному в 33 *мл* диметилформамида и размешиванием массы при нагревании на водяной бане в течение 1,5 часа. **I** выделяют выливанием в разб. HCl и очищают кипячением с активным углем в водно-ацетоновой среде. Выход 4,5 *г*. ПК (R — 2-окси-3,5-дихлор-4-метилфенил) получают аналогично I из 2-амино-4,6-дихлор-5-метилфенола и очищают обработкой абс. $C_2H_5OH$. ПК [R — *п*-(3-бутироиламинопиразолонил-1)фенил-] получают аналогично **I** из 1-(*п*-аминофенил)-3-бутироиламино - 5-бензоилоксипиразола, очищают растворением в ацетоне и кипячением с углем и осаждают выливанием в эфир. Для омыления 5-бензоилоксигруппы в-во нагревают на водяной бане с разб. NaOH. 1 *г* растворяют в 40 *мл* р-ра NaOH, нейтрализуют р-р и смешивают с галоидосеребряной эмульсией, содержащей 9% желатины и 3% Ag. Проявитель содержит в 1 *л* воды, 2 *г* 2-амино-5-диэтиламинотолуолхлоргидрата, 2 *г* $Na_2SO_3$, 20 *г* $Na_2CO_3$ и 2 *г* KBr. ПК и образующиеся из них красители устойчивы к диффузии и действию тепла и света.

И. Соловьева

33712 П. **Фотографический процесс окрашивания изображений с применением солей железа и серебра. Мартинес** (Procédé photographique de coloration par utilisation de fer et d'argent. Martinez Michele Pasquale Luigi). Франц. пат. 1111128, 22.02.56

Цветные изображения получают в желатиновых слоях, содержащих в качестве сенсибилизатора соли $Fe^{3+}$, превращающиеся под действием УФ-лучей в соли $Fe^{2+}$. Последующее введение в слой Ag-солей позволяет получить видимое Ag-изображение, так как соли $Fe^{2+}$ действуют как проявитель. Ag-изображение превращают в окрашенное изображение отбеливанием и цветным проявлением или другими цветными фотографическими способами. Вместо желатинового слоя можно применять слой регенерированной целлюлозы. Пример. Пленку со слоем желатины погружают на 1 мин. в р-р из 100 *мл* дистилл. воды и 15 *г* $NH_4Fe(C_2O_4)_2$ или р-р из 100 *мл* дистилл. воды, 10 *г* желатины, 15 *г* $NH_4Fe(C_2O_4)_2$, 2,5 *г* $(NH_4)_2C_2O_4$, 0,05 *г* $(NH_4)_2CrO_4$ и сушат в течение 1 мин. в токе теплого воздуха. На пленку печатают изображение с полученного за зеленым светофильтром негатива (Н) интенсивным светом, богатым УФ-лучами (1—3 сек. в зависимости от интенсивности света и плотности Н). Экспонированную пленку погружают на 30 сек. в р-р: 100 *мл* воды, 2 *г* $AgNO_3$, $NH_4OH$ до растворения, 0,15 *г* $Na_2SO_3$ и 0,1 *г* буры. Пластинку промывают 1 мин., фиксируют в течение 1 мин. в 15—20%-ном р-ре тиосульфата и промывают 4 мин. Серебряное изображение отбеливают в течение 1 мин. в р-ре, содержащем 100 *мл* воды, 7 *г* $K_3Fe(CN)_6$ и 7 *г* $K_2C_2O_4$ и промывают 2—4 мин. Пленку проявляют цветным проявителем состава: к 100 *мл* водн. р-ра, содержащего 2 *г* $Na_2CO_3$, 0,5 *г* $Na_2SO_3$, добавляют 2 *мл* 5%-ного р-ра диэтил-*п*-фенилендиамина солянокислого в $CH_3OH$, 2 *мл* 2%-ного р-ра *п*-нитробензилцианида в смеси (1 : 1) ацетона и $CH_3OH$. В течение 2—5 мин. образуется пурпурное цветное изображение. Пленку промывают в течение 2 мин., отбеливают 2 мин. в р-ре, промывают, фиксируют в 15%-ном р-ре тиосульфата и промывают 4 мин. Устранив влагу с поверхности слоя пленки, снова погружают пленку в сенсибилизирующий р-р с солями $Fe^{3+}$ и сушат. На повторно сенсибилизированную пленку с пурпурным изображением печатают совмещенное изображение с цветоделенного негатива, полученного за красным светофильтром и аналогично получают голубое изображение цветным проявлением с 2 *мл* 5%-ного р-ра Na-фенилфенола в $CH_3OH$ в проявителе. Применяя при печати негатив, полученный за синим светофильтром, и в качестве компоненты в проявителе 2 *мл* 5%-ного р-ра ацетоацетанилида в $CH_3OH$, получают желтое изображение, совмещенное с пурпурным и голубым изображениями. Л. Крупенин

33713 П. **Фотомеханическая репродукция. Грешам** (Photomechanical reproduction. Gresham Donald Charles) [McCorquodale Co., Ltd]. Пат. США 2715578, 16.08.55

Для изготовления растровых позитивов в произ-ве растровых негативов для автотипии и биметаллич. литографич. печати при фотографировании оригинала высококонтрастный фотографич. материал экспонируют через полутоновой растр и проявляют скрытое растровое изображение до $\gamma \geqslant 2{,}5$ черно-белым проявителем, дающим только Ag-изображение. Непроявленное изображение в слое для процесса обращения освещают с той стороны, с которой фотографировался оригинал. Вторично фотографич. слой проявляют в цветном проявителе с первичным ароматич. амином в качестве проявляющего в-ва (I) в присутствии цветной компоненты, образующей с продуктами окисления I окрашенное изображение из красителя одновременно с образованием позитивного Ag-изображения. После удаления Ag и Ag-солей из слоя получают цветное изображение с $\gamma \geqslant 2{,}5$. Л. Крупенин

33714 П. **Фотомеханическое изготовление клише для офсетной печати** (Photogravure printing surface) [Gravure Enterprises, Inc.]. Англ. пат. 706689, 7.04.54

Орнаментные клише для офсетной печати изготовляют фотографированием на светочувствительный слой (I) оригинала и тонкого офсетного скрещенного растра (Р), имеющего 12 линий в 1 *мм* Р. Проявленную пленку применяют для изготовления клише. Р печатают на I, а затем на экспонированный I краской печатают изображение оригинала: I снова экспо-

нируют через красочное изображение, которое затем удаляют растворением в бензоле. С проявленного негатива печатают позитив (П). Для получения клише П накладывают на гальванически обработанную поверхность цилиндра из меди или хрома и подвергают травлению р-ром хлористого железа. Л. Крупенин

**33715 П. Фотографический материал для автотипии.** **Юл, Маурер** (Photographic material for making halftones. Yule John A. C., Maurer Richard E.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канадск. пат. 518204, 8.11.55

Фотографический материал для автотипных растровых изображений состоит из подложки и нанесенного на нее галоидосеребряного эмульсионного слоя (I), внутри которого распределены полученные при помощи эффекта Клайдена элементы автотипного растра. В I с $\gamma \leqslant 4$ образуются десенсибилизированные участки с $\gamma \geqslant 2$ и гиперсенсибилизированные участки. Способ получения в I элементов автотипного растра с центрами высокой чувствительности и угловыми участками малой чувствительности состоит в 2-кратном экспонировании I через резкое изображение автотипного растра для создания волнообразного распределения экспозиции в слое. При экспонировании угловых участков применяют короткое освещение лампой-вспышкой высокой интенсивности для десенсибилизации по Клайдену, а для гиперсенсибилизации центров растра применяют длительную экспозицию светом малой интенсивности. В результате в I образуются от 3 до 8 уровней светочувствительности в виде волнообразных зон с однородной светочувствительностью внутри зоны. Л. Крупенин

**33716 П. Изготовление фотомеханических клише.** **Колс** (Production photomechanical printing plates. Coles D. H.). Англ. пат. 730639, 25.05.55

Фотомеханическое клише изготовляют нанесением изображения нефотографич. путем на отделяемый слой ткани спец. бумаги-дуплекс (I), переносом ткани и закреплением ее на новой белой подложке-носителе (II) (напр., баритированной бумаге), удалением первой подложки I и пропитыванием II составом, делающим ее прозрачной. Ткань приводят в контакт со светочувствительным слоем на Al-пластинке и экспонируют светом. После обработки слоя и пластинки (проявления, травления, промывки, лакировки) получают клише. Способ не требует применения съемочной камеры и процесса обращения для обработки и удобен для хранения оригиналов на основе I или дубликатов клише. Л. Крупенин

---

**См. также:** Фотохимия солей серебра 31830. Скрыт. изобр. 31589. Фотограф. эмульсии 31829, 31831, 31927. Сенсибилизир. красители 32512, 32519, 33503. Фотограф. св-ва материала 31832, 31833. Цветная фотография 31762

## ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

**33717. Взрывчатые вещества для подводных взрывов.** **Пелтонен** (Räjähdysaineen laadun vaikutuksesta vedenalaisessa räjähdyksessä. Peltonen P.), Suomi merellä, 1956, № 1, 31—37 (финск.)
Обзорная статья. Библ. 8 назв. К. Т.

**33718. Ракетный двигатель и ракетный порох.** **Хоборг** (Krutraketmotorer och raketkrut. Håborg Ake), Tekn. tidskr., 1956, 87, № 12, 241—247 (шведск.)
Обзор. Библ. 9 назв. К. Т.

---

**33719 К. Обзор иностранных промышленных взрывчатых веществ.** **Ассонов В. А.** М., Углетехиздат, 1957, 55 стр., ил., 1 р. 90 к.

---

**33720 П. Способ обработки кислых органических нитросоединений.** **Энокссон** (Method of processing acid nitrated organic products. Enoksson Bertil Petrus) [Nitroglycerin Aktiebolaget]. Пат. США 2736742, 28.02.56

Для удаления остатка нитрационной смеси из сырых органич. ВВ (например, нитроглицерина и т. п.) предлагается, вместо промывки сырого продукта нитрации водой, ведущей к потере отмываемой $HNO_3$, содержание которой в сыром продукте достигает до 15 вес.%, а также части ВВ вследствие гидролиза нейтрализовать к-ту обработкой сырого продукта смесью (р-ром) $NH_4NO_3$ (I) и нейтрализующего агента — $NH_3$ (II) или органич. основания, в частности мочевины (III), анилина, гуанидина, нафтиламина или гексаметилентетрамина. Во избежание потерь II; рекомендуется растворять его в I при т-ре < 20°. Предпочтительно применение продажного кристаллич. I и безводн. газообразного или жидкого II с тем, чтобы содержание воды в готовом продукте было <1,5%. Не рекомендуется применение II в кол-ве выше потребного для нейтр-ции к-ты, органич. же основание, в частности III, желательно применять в некотором избытке, что повышает стойкость ВВ при хранении; к тому же теплота нейтр-ции органич. основанием ниже, чем с II. Рекомендуется применять органич. основания в виде расплавленной, предпочтительно эвтектич. смеси с I, причем, в целях снижения т-ры плавления смеси, до 50% I в смеси с II или органич. основанием можно заменять другим нитратом, в частности $NaNO_3$ (IV). В случае применения III, наиболее низкой т-рой плавления обладает эвтектич. смесь из 47,5% I, 45% III и 7,5% IV. Рекомендуется сырой продукт нитрация, до обработки нейтрализующей смесью, смешивать с равным по весу кол-вом I; в этом случае можно держать т-ру нейтр-ции на уровне < 30°. Смесь 1000 *г* I с 1000 *г* сырого нитроглицерина, содержавшего 9,4% $HNO_3$, обрабатывали в смесителе смесью из 140 *г* I и 140 *г* 20%-ного р-ра II в I; при этом т-ра смеси повысилась до 28°. После желатинизации полученной суспензии добавкой 30 *г* нитроцеллюлозы и смешивания с 200 *г* древесной муки получено ВВ с бризантностью на 42% выше, чем у чистого тротила. Приведен ряд других примеров с применением других нейтрализующих смесей. Я. Кантор

**33721 П. Метод непрерывного производства нитроцеллюлозы, смоченной спиртом.** **Мацумото**, Японск. пат. 4442, 19.07.54

Патентуется установка для смачивания и обезвоживания нитроцеллюлозы спиртом, где центрифуги заменены приспособлением с двумя вращающимися в противоположных друг другу направлениях шнеками. Вследствие низкой скорости вращения шнеков уменьшаются потери спирта. Кроме того, такое устройство дает возможность добиться хорошего перемешивания массы, что способствует получению однородной по своему составу нитроцеллюлозы; дает возможность экономить рабочую силу и сократить производственные расходы. Приведены чертежи и дано подробное описание установки. М. Гусев

**33722 П. Способ получения бездымного пороха со сферическими зернами.** **Кокс** (Process of making spherical powder grains. Cox Gilbert R.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2715574, 16.08.55

Нитроцеллюлозный порох с плотностью 1,6 получают путем осаждения нитроцеллюлозы из ее р-ра в смеси

воды с каким-либо органич. р-рителем. Напр., растворяют 65 ч. нитроцеллюлозы в смеси 900 ч. воды и 380 ч. метилэтилкетона, приливают 35 ч. гуммиарабика в 190 ч. воды, перемешивают, отфильтровывают выпавший зернистый осадок и высушивают.
Б. Шемякин

33723 П. **Электрокапсюль-детонатор. Шатель-де-Брансьон** (Amorce électrique pour détonateurs. Chatel de Brancion Paul-Marie-Léon-Jacques). Франц. пат. 1114035, 6.04.56

Патентуется устройство электродетонатора низкого напряжения для патронов взрывчатых в-в, применяемых в горнорудной пром-сти. М. Фишбейн

33724 П. **Взрывная машинка** (Perfectionnements aux exploseurs de mines) [Ets Davey Bickford Smith et Cie (Soc. An. Française) et M. François Urban]. Франц. пат. 1121179, 24.07.56

Приводится описание взрывной электрич. машинки для паления шнуров в шахтах и на карьерах.
М. Фишбейн

33725 П. **Способ изготовления терочной поверхности для спичек, стойкой к действию воды** (Procédé d'obtention de surfaces de frottoirs, pour allumettes, résistant à l'eau) [Badische Anilin- et Soda-Fabrik Akt. ges.]. Франц. пат. 1120316, 4.07.56

Рекомендуется применять для изготовления терочной поверхности в качестве вяжущего дисперсии высокополимерных в-в (поливинилацетат или -пропионат, эфиры полиакриловой к-ты, полистирол и т. п. соединения). Смешивают в шаровой мельнице 44 *кг* красного Р, 26 *кг* $MnO_2$ и 10 *кг* S с 35 *кг* воды, 0,5 *кг* аммиачной воды плотностью 0,910 и 0,2 *кг* низкополимеризованной акриловой к-ты. Затем прибавляют 20 *кг* дисперсии 100 *кг* полимеризованного стирола в 90 *кг* воды и 9 *кг* аммиачной воды плотностью 0,910. После этого при сильном перемешивании приливают 50 *кг* дибутилфталата. Через полчаса перемешивание прекращают и оставляют полученную массу в покое для созревания, на что обычно требуется ~24 час. Приведены также и другие примеры. М. Фишбейн

33726 П. **Камни для зажигалок на базе окислительных и восстановительных веществ. Ротенбургер, Мозер** (Kontaktz ünder auf der Basis Oxydations — und Reduktionsmittel. Rothenburger Helmuth, Moser Hans Hanno) [Hans Hanno Moser]. Пат. ФРГ 965928, 27.06.57

Для изготовления камней для зажигалок, более прочных, чем получаемые на базе перекиси марганца, применяют такие окислительные в-ва как фторное серебро, перекись серебра и другие с примесью волокнистых материалов (целлюлозы, асбеста и др.). Напр., в суспензию 3 *г* окиси серебра в 100 *г* воды добавляют 0,5 *г* железа с полупирофорными свойствами, тщательно перемешивают, затем медленно добавляют 0,7 *г* волокнистой целлюлозы. По получении гомогенной массы отфильтровывают избыток воды и остаток формируют в небольшие цилиндрики. Г. Диккер

33727 П. **Дымообразующие вещества. Вирмон** (Baucherzeugerkörper. Virmond Alexander). [Pyrofag Alexander Virmond. Fabrikation pyrotechnischer Artikel]. Пат. ФРГ 953416, 29.11.56

Для получения периодич. испускаемого дыма (в рекламных курящих фигурах, игрушках, напр. паровозах, котлах) применяют стержень или шнур, состоящий из внешней тлеющей оболочки и горючей сердцевины. После зажигания сначала сгорает оболочка, освобождая сердцевину и поджигая ее, затем горит сердцевина, давая дым, и тухнет, дойдя до оболочки, которая одновременно зажигается от сердцевины и начинает тлеть, чем обеспечивается периодичность испускания дыма. Для изготовления сердцевины применяют целлулоид, а для оболочки бумагу, пропитанную селитрой. Г. Диккер

## ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

33728. **Новые графические методы классификации углей Китая. Чжуан Цянь-дин** (Chwang Chien-ting), Дзисе гунчэн сюэбао, Chinese J. Mech. Engng, 1956, **4**, № 1, 85—118 (кит.; рез. англ.)

Предложены новые графич. методы классификации углей: а) путем нанесения на абсциссу выхода летучих в-в в расчете на горючую массу ($V^г$), а на ординату коэф. β', равного 2,35 ($H^г$ —0,125 $O^г$)/$C^г$; б) нанесением на абсциссу $C^г$ и на ординату $H^г$—0,125 $O^г$; в) нанесением на абсциссу $V^г$ и на ординату ($O^г$ + $N^г$)/$H^г$. Статья содержит большое число таблиц с характеристиками китайских и советских углей и диаграммы классификации углей. У. Андрес

33729. **К вопросу о классификации бурых углей. Лиснер, Гёбель** (Zur Klassifikation der Braunkohlen. Lissner A., Göbel W.), Bergbautechnik, 1955, **5**, № 5, 237—241 (нем.)

33730. **Теплотворность и химический состав углей. Драйден, Гриффит** (Calorific value and the chemical constitution of coal. Dryden I. C. C., Griffith M.), Fuel, 1955, **34**, Suppl. April, 36, 47 (англ.)

33731. **Содержание общей серы и ее различных форм в углях Гусино-озерского месторождения. Гаханов Ф., Кузьмина А. К.**, Уч. зап. Бурят-Монг. гос. пед. ин-та, 1956, вып. 10, 55—61

Определено содержание общей, пиритной, сульфатной и органич. S в пробах угля из отдельных шахт. Установлено, что содержание общей S в изученных углях колеблется от 0,49 до 1,13%, т. е. они относятся к малосернистым. Большая часть S находится в пиритной и органич. формах, а содержание сульфатной S ⩽ 0,1%. А. Шахов

33732. **Изменение теплопроводности и температуропроводности при нагревании углей. Агроскин А. А.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 12, 57—64

Обзор исследований по определению теплопроводности углей; разработана методика определения коэф. температуропроводности углей при высоких т-рах, основанная на процессе нагрева — охлаждения образца угля в среде с постоянной скоростью. На основе обобщения результатов работ других исследователей и эксперим. данных автора показано наличие общей зависимости между значениями коэф. теплопроводности и температуропроводности и т-рой, характеризующейся в первом случае изменением λ (*ккал/м · час · град*) от 0,08—0,12 до 0,21—0,25 в измельченных углях и от 0,16—0,20 до 0,44 в целиках, в температурном интервале 0—1000°, а во втором случае — увеличением $a \cdot 10^4$, *м²/час* от 4—5 до ~17 при изменении т-ры от 0 до 800°. Библ. 10 назв. А. Шахов

33733. **Влияние окисления на воздухе на пластические свойства углей, определяемых пластометром Гизелера. Рис, Пиррон, Берсак** (Effects of air oxidation on the plastic properties of coals as measured by the Gieseler plastometer. Rees O. W., Pierron E. D., Bursack K. F.), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1955, **47**, 97—98 (англ.)

33734. **Исследование окисленного угля методом абсорбции в инфракрасной области. Адамс, Питт** (Examination of oxidized coal by infra-red absorption methods. Adams W. N., Pitt G. J.), Fuel, 1955, **34**, № 3, 383—384 (англ.)

Окислялся образец битуминозного угля в различных условиях: при 140° в течение 20 час. в атмосфере воздуха; при 200° в течение $5^1/_2$ час. в атмосфере воздуха; при 200° в течение $5^1/_2$ час. под вакуумом. Для исходного и окисленных образцов угля были определены спектры поглощения света в инфракрасной области. Показано, что основное изменение состава угля при окислении состоит в образовании ароматич. карбоновых к-т, хотя не исключена также возможность образования фенолов. Авторы приводят схему предполагаемого механизма образования к-т. Предыдущее сообщение РЖХим, 1958, 9190. И. Рожков

**33735. О скорости экстракции матовых углей. Вчелак, Бартошка** (O rychlosti extrakce voskového uhlí. Včelák Vladimír, Bartoška Josef), Paliva, 1955, 35, № 4, 109-114 (чешск.; рез. русск., нем.)

**33736. Вязкость расплавленной золы бурых углей. Энделль** (Viskosität von Braunkohlenslacke. Endell J.), Silicates industr., 1955, **20**, № 11, 405—409 (нем.; рез. франц.)

Исследованы свойства золы бурых углей прирейнской области. Основное отличие ее — более высокое содержание CaO (50%) и $Fe_2O_3$ (15—25%). Такие золы обладают низкой вязкостью и энергично взаимодействуют с огнеупорной футеровкой. Кроме того, даже при незначительном охлаждении они быстро затвердевают. Эти неблагоприятные свойства зол устраняются, в известной степени, благодаря наличию или добавке глины и песка, которые удлиняют интервал плавления. Описаны методика определения вязкости зол и результаты определений вязкости с добавкой примесей. В. Злочевский

**33737. Рентгенометрическое исследование зольности энергетических каменных топлив. Бушин В. В.,** Научн. зап. Ужгородск. ун-т, 1955, **12**, 64—70

Атомы металлов, входящих в состав золы угля, хорошо поглощают рентгеновские лучи. Интенсивность прошедших лучей зависит только от кол-ва этих атомов, и, следовательно, от зольности (З) угля. Сравнивая интенсивность проходящих лучей через стандартный образец угля, с заранее известной З, и через испытуемый образец, определяли З последнего. Рекомендован режим работы рентгеновской трубки: напряжение 18,75 *кв*; анодный ток 5,5 *ма*, общая мощность трубки 103 *вт*. Определенная рентгенометрич. способом З меньше З, найденной стандартным методом, на 0,11%. Метод фотометрирования пленки, обычно используемой в рентгенотехнике, заменен регистрацией фотоэлементом интенсивности свечения прошедших через уголь лучей. У. Андрес

**33738. Коллоидальные топлива. Шарп** (Colloidal fuels. Review № 146. Sharpe G. C. H.), Monthly Bull. Brit. Coal Utilis, Res. Assoc., 1955, **19**, № 3, 97-106 (англ.)

**33739. Развитие способов и техники переработки каменного угля. Кревелен** (Steinkohleveredlung und Verfahrenstechnik. Krevelen D. W. van), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 5—6, 65—70 (нем.)

Обзор развития промышленной переработки угля с начала прошлого столетия до наших дней. В основе современных представлений о процессах лежат принципы обмена массой на границе фаз или раздела, энергией (теплом) и импульсами. Эти процессы могут быть охарактеризованы безразмерными критериями массообмена, теплообмена и гидромеханич. подобия. Дана таблица критериев указанных обменных процессов, объединяющая их в единую систему. Библ. 8 назв. Г. Стельмах

**33740. Некоторые вопросы энергохимического использования топлива. Брилинский Б. М.,** Научн. зап. Львовск. политехн. ин-т, 1957, вып. 39, 175—180

Рассматривается вопрос о целесообразности технич. переработки твердых топлив, получаемых при этом продуктов в качестве хим. сырья и использовании нелетучего остатка от переработки в качестве энергетич. топлива — вместо непосредственного сжигания таких топлив в промышленных топках. Устанавливается возможность замены мазута, сжигаемого в парокотельных, генераторным газом, полученным из антрацита, газового угля, золочевского бурого угля, кускового торфа или щепы. Н. Гаврилов

**33741. Химическая характеристика торфяного фонда Литовской ССР. Видмантас Ю. П.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 10, 10—14

Промышленный торфяной фонд Литовской ССР составляет ~ 200 тыс. *га* с запасом сырой массы ~4,5 · $10^9$ $м^3$ при средней глубине ~3 *м*. Торфяной фонд состоит на 53% из низинных, 41% верховых и 5—6% переходных видов. Приводятся (по литер. данным) закономерности изменения группового состава торфа, результатов сухой перегонки торфа месторождения Эжереляй и состава полученных дегтей по глубине залегания. Библ. 13 назв. В. Загребельная

**33742. Динамика качественных показателей кускового торфа. Белокопытов И. Е.,** Торф. пром-сть, 1957, № 6, 4—7

За последние 10 лет теплота сгорания горючей массы торфа изменялась в пределах 5554—5578 *ккал/кг* по гидроторфу и 5523—5579 *ккал/кг* по экскаваторному торфу (ЭТ). Влажность гидроторфа в 1947—1956 гг. колебалась от 29,1 до 41,6%, а ЭТ в пределах 28,9—41,3%. Крайние пределы зольности ЭТ не превышали 8,0—9,4%. Некоторое повышение влажности кускового торфа в последние годы вызвано преимущественно введением механизации процессов при его уборке. Содержание мелочи в среднем кусковом торфе обычно не превышает 12%. Ближайшие задачи торфяной пром-сти: улучшение технологии процесса сушки и снижение кол-ва мелочи при уборке готового торфа. В. Загребельная

**33743. Улучшить качество фрезерного торфа по влажности. Самсонов Н. Н.,** Торф. пром-сть, 1957, № 6, 12—16

Рассматривается влияние влажности торфа на его себестоимость. Расчетным путем показана экономич. нецелесообразность поставки фрезерного торфа повышенной влажности и намечаются пути повышения его качества путем создания машин по пневматич. уборке фрезерного торфа, добычи гранулированного торфа, очистки и углубления осушительной сети, а также регулирования водоприемников. В. Загребельная

**33744. Работы по хранению угля, проведенные ЦНИИ МПС за период 1951—1952 гг. Беляев В. А.,** Изв. АН Каз.ССР. Сер. хим., 1956, № 9, 101—108

Испытаны различные способы герметизации угля в штабелях (Ш). Битумные покрытия практически устраняют попадание воздуха и влаги к внутренним частям Ш; не наблюдается разогревания и размывания ливнями, что происходило при покрытии угольной мелочью. Ш, уложенные на ледяном основании, из-за неравномерного таяния льда дали трещины и были разобраны. Рекомендовано применение большеёмких Ш. Н. Гаврилов

**33745. Селективная и петрографическая подготовка угля на французских и западногерманских коксохимических заводах. Тейницкий** (Selektivní a petrografická příprava uhlí ve francouzských a západoněmeckých koksovnách. Tejnický B.), Paliva, 1957, 37, № 9, 324—329 (чешск.)

Селективная подготовка угля, заключающаяся в избирательном дроблении петрографич. компонентов с додрабливанием дюрита и минер. включений, приводит к резкому улучшению качества кокса, увеличению остатка + 40 *мм* в микум-барабане с 78—79 до 83—84%

и позволяет ввести в шихту до 60% газовых и длиннопламенных углей. В случае многокомпонентных шихт рекомендуется раздельное дробление хорошо- и плохоспекающихся компонентов. Избирательное дробление позволяет одновременно повысить насыпной вес шихты на 5—7%. Этот метод успешно внедрен на ряде коксохим. з-дов. В. Загребельная

33746. **Успехи петрографической и селективной подготовки углей для коксования. Бурстлейн** (Nouveaux progrès dans la préparation petrographique et sélective des charbons en vue de leur cokéfaction. Burstlein E.), Mines, 1955, **10**, № 5, 517—532 (франц.)

Описание способа углеподготовки Бурстлейн-Лонгви и последние усовершенствования способа. Н. Гаврилов

33747. **Установки для дробления и смешения углей. Верман** (Kohlen-Mahl- und Mischanlagen. Wehrmann Fritz), Cas -und Wasserfach, 1955, **96**, № 3, 75—78 (нем.)

33748. **Обезвоживание угля в центрифугах. Топорков В. Я.**, Кокс и химия, 1957, № 9, 14—18

Обезвоживание мелкого концентрата в центрифугах УВ-1 снижает влажность до 8,3—10,6% при производительности 30—35 *т* в час, в лучшем случае до 7,3% при производительности 40—45 *т* в час. Для улучшения работы центрифуги на Енакиевской ф-ке обеспечено равномерное питание ее путем установки скребков на транспортере на расстоянии 300 *мм* друг от друга, очистка отверстий сит осуществляется промывкой технич. водой во время каждой остановки, высота порогов между рядами сит установлена 12—15 *мм*, а также проведены другие мероприятия. Отмечается, что несмотря на указанные усовершенствования, центрифуги УВ-1 нуждаются в модернизации. М. Пасманик

33749. **Термическая сушка мелкого угля. Джуди, Уошберн** (Thermal drying of fine coal. Judy G. L., Washburn H. L.), Mining Engng, 1957, **9**, № 10, 1150—1152 (англ.)

Сделано сопоставление стоимости работы и обслуживания установок разных типов для термич. сушки мелкого угля, применяемых на обогатительных ф-ках. А. Шахов

33750. **О производительности труб-сушилок для угля. Кнауф** (Die Leistung der Röhrentrockner. Knauf R.), Bergbautechnik, 1955, **5**, № 7, 338-345 (нем.)

33751. **Обогащение угля. Даути** (Coal preparation plant. Doughty F. T. C.), Mining J., 1957, Annual Rev., **121**, 123 (англ.)

Расмотрены способы и практич. целесообразность обогащения углей в Англии. Н. Лапидес

33752. **Автоматизация процесса обогащения угля. Дитрих** (Mechaniczna przeróbka węgla w dobie automatyzacji. Dietrych, Janusz), Przegl. górniczy, 1957, **13**, № 7—8, 377—379 (польск.)

Приводятся соображения по автоматизации процесса обогащения угля в отсадочных машинах, суспензионных сепараторах, классификации на грохотах, внутризаводского транспорта на обогатительной ф-ке, погрузки в вагоны, а также водношламового х-ва. У. Андрес

33753. **Предварительное окисление угля. Буайе** (Controlled oxidation of coal. Boyer A. F.), Chem. Engng Coal Ind. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 3—17. Discuss., 17—24 (англ.)

Освещен опыт работы во Франции установок производительностью 100 *кг* и 6 *т* угля (У) в час по предварительному окислению воздухом У с высоким содержанием летучих в-в при произ-ве полукокса, брикетов и кокса. Исследования по полукоксованию предварительно окисленных коксующихся У в псевдоожиженном слое (индекс вспучивания уменьшился с 7,5 до 2,5) при нагреве их горячими (т-ра 450—600°) газами показали, что при этом, по сравнению с неокисленными У, происходит снижение плотности загрузки, увеличение выхода полукокса и снижение выхода смолы (с 22,3 до 12,9% при 550°). Лабор. исследованиями (снятие кривых потери веса окисляемой навеской У в зависимости от времени и т-ры) установлено, что в начальной стадии скорость увеличения веса соответствует ур-нию Аррениуса; энергия активации соответствует 15,2 *ккал/моль*. Отмечено влияние окисления на спекаемость У, а также на свойства кокса (уменьшение тенденции кокса к графитации при 2000° и падение анизотропии при 1000°) и др. Д. Цикарев

33754. **Окисление углей в псевдоожиженном слое. Дженкинс** (Fluidized oxidation of coal. Jenkins G. I.), Chem. Engng Coal Ind., London — New York — Paris, Pergamon Press, [1957], 25—31. Discuss., 31—39 (англ.)

На опытной установке производительностью 1 *т* угля в час (Англия) проведено окисление углей (У) в псевдоожиженном слое с целью устранения вспучивания и слипаемости брикетов, полученных из этого У, при дальнейшей карбонизации. Процесс проводили в колоннах диам. 61 *см*. С помощью вводимой в реактор смеси дымового газа с предварительно нагретым воздухом У нагревали до 200°, после чего т-ра в реакторе поднималась до 250—450°. Затем У охлаждался смесью воды и воздуха до 80°. Для У с содержанием летучих в-в ~17% достаточная степень окисления достигалась при расходе воздуха ~0,02 $м^3$ на *кг* У; при этом экзотермич. эффект р-ции составляет ~ 50 *ккал/кг*. Показано, что в пределах 12—40 мин. кол-во поглощенного $O_2$ — функция т-ры и не зависит от времени. Д. Цикарев

33755. **Горячее брикетирование угля. Грегори** (Hot briquetting. Gregory D. H.), Chem. Engng Coal. Ind. London — Now York — Paris, Pergamon Press, 1957, 56—71. Discuss., 72—74 (англ.)

Освещен опыт применения горячего брикетирования (ГБ) при произ-ве угольных брикетов в Англии. ГБ является промежуточной стадией между двумя термообработками угля: предварительным нагревом и карбонизацией брикетов. Приведено краткое описание и результаты исследования двух процессов произ-ва брикетов: 1) ГБ с применением давл. ~ 310 *кг/см*² при т-рах ~300° предварительно нагретого и окисленного угля с добавкой 3—4% пека и карбонизация полученных брикетов при т-ре ~650°; 2) ГБ при 400—440° полукокса, полученного при 400—650°, с добавкой в качестве связующего угольно-пековой смеси и карбонизация брикетов при 650°. Показана возможность применения в обоих процессах вальцевых прессов из обычной стали при равновесной т-ре вальцов 150—170°. Добавка 4% пека к углю с содержанием летучих в-в от 18 до 39,5% заметно снижает т-ру начала размягчения и повышает текучесть угля; т-ра разложения остается постоянной. Показано, что важнейшими параметрами при ГБ являются степень окисления угля, кол-во добавленного пека и т-ра брикетирования. С увеличением степени окисления возрастает потребность в добавке пека и повышается миним. т-ра брикетирования. Д. Цикарев

33756. **Исследования по коксованию брикетов в Западной Германии. Реринк** (Investigations into the carbonization of briquettes in Germany. Reerink Wilhelm), Chem. Engng Coal Ind., London — New York — Paris, Pergamon Press, [1957], 40—51. Discuss., 51—55 (англ.)

Обзор работ в области брикетирования углей и угольно-рудных смесей и карбонизации брикетов (Б) в ФРГ. Указано на удачное разрешение проблемы со связующим разработкой спец. пека, представляющего

смесь пека и дистиллата каменноугольной смолы с добавкой определенного кол-ва кристаллич. ароматич. соединений. Связующее в жидком виде при т-ре 145—150° вводится в брикетируемую смесь; применение его устраняет необходимость сушки исходного материала. Получаемые угольно-рудные Б могут быть использованы в низкошахтных доменных печах без предварительной термообработки. Отмечено, что применение в вагранках формованного кокса, полученного карбонизацией брикетированной смеси коксовой мелочи с битуминозными углями и добавкой 7—8% смолы и пека, позволяет снизить кол-во кокса в загрузке на 30% и повысить выплавку более, чем на 35%. При карбонизации Б на движущейся решетке процесс осуществляется с низкими капитальными затратами, при высокой производительности и термич. к. п. д., равном к. п. д. современных коксовых печей. Для исследования процесса брикетирования сооружается эксперим. установка производительностью 5—15 *т* Б в час, которая оборудуется несколькими типами современного прессового, дробильного, рассеивающего и сушильного оборудования. Д. Цикарев

**33757. 6-я сессия Технологической комиссии по использованию угля Европейского объединения угля и стали. I. Центральная лаборатория угля в Гелене. Кревелен. II. Коксохимические заводы. Вас. III. Коксовый завод. Моритс. Печь с подвижной стенкой. Экс. Опыт производства искусственного антрацита. Кардаун. IV. Коксовый завод Эмма. Заутер, Хамм. V. Горно-геологический исследовательский центр. Крейгсман. VI. Опытная станция по изучению горения. Организация и основные результаты исследований. Хаббард. VII. Коксовый завод чугуно- и сталелитейных заводов. Некоторые итоги статистического изучения работы доменных печей. Делден, Бостер** (Commission technique internationale de la valorisation du charbon de la Communauté Européenne du Charbon et de l'Acier. (6-éme session du 20 au 22 mars 1957). I. Le laboratoire central des mines d'état. Recherches sur la houille. Krevelen D. W. van. II. Les usines chimiques des mines d'état. L'industrie chimique des mines d'état. Waes J. P. M. van. III. La cokerie Maurits. Exposé sur le four à paroi mobile. Ex J. Essais de fabrication d'anthracite synthétique aux mines d'état. Kardaun G. IV. La cokerie Emma. Sauter M., Hamm G. G. H. V. Le centre de recherches minières des mines d'état. Krijgsman C. VI. La station éxpérimentale d'étude des flammes. L'organisation et l'activité de la fondation de recherches internationales sur les flammes. Hubbard E. H. VII. La cokerie de la Société royale neerlandaise des hauts fourneaux et acieries. Delden P. van. Quelques aspects de l'étude statistique du comportement du haut fourneau. Boster M. P.), Ann. mines Belgique, 1957, № 7, 585—626 (франц.)

Доклады, представленные в комиссию при посещении ею национализированных предприятий и научных учреждений в Голландии в марте 1957 г. А. Тяжелова

**33758. Определение теплот процесса коксования в калориметре для коксования. Пипер** (Die Bestimmung der Verkokungswärme im Verkokungs-Kalorimeter. Pieper Paul), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 15—16, 239—244 (нем.)

Продолжено изучение процесса коксования в спец. калориметре для коксования. Исследована взаимосвязь между временем коксования (ВК) и теплопроводностью (ТП) шихты. Для коксовых углей с содержанием 9—10% влаги и 7% золы ТП лежала в пределах 0,55—0,60 *ккал/м · час · град*. Опыты показали, что высокий насыпной вес шихты и увеличение крупности зерен увеличивает ТП, уменьшение влажности снижает ее, хотя ВК при этом не снижается. Автор считает, что калориметр пригоден для определения не только теплоты коксования, выхода кокса, ВК и ТП, но и теплоемкости в-в при различных т-рах и что на основании полученных в нем данных может быть составлен предварительный тепловой баланс коксовой печи. Приведено также определение теплового эффекта превращения $BaCO_3$ в $BaO$ при 1050°. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1957, 61412. Г. Стельмах

**33759. Применение радиоактивных изотопов при исследовании движения газов в коксовых печах. Ханин И. М., Яремчук В. А., Куприенко И. Г.**, Кокс и химия, 1957, № 10, 20—25

Описывается методика промышленных исследований движения газов в коксовых печах с помощью радиоактивных изотопов. Для исследования распределения газов вдоль регенераторов с помощью α-ионизационного прибора и определения скорости потоков в отопительных каналах применено α-радиоактивное в-во, для изучения распределения газов по длине регенераторов с помощью счетчиков Гейгера — Мюллера и методом отбора проб использован изотоп $S^{35}$. Описана методика исследования рециркуляции газов в отопительных каналах и способы изучения смешения газа и воздуха в отопительных каналах. У. Андрес

**33760. Измерение выходов сырого коксового газа в батареях коксовых печей. Пуллен** (Measuring by-product yield of coke ovens. Pullen F. R.), Instrum. and Automat., 1955, **28**, № 12, 2123—2125 (англ.)

**33761. О температурном режиме и процессе обезвоживания сырой высокотемпературной смолы в условиях ее непрерывной разгонки. Шуба** (O temperaturze i procesie odwodnienia wysokotemperaturowej smoły surowej w urządzeniach do ciągłej destylacji. Szuba Jerzy), Koks, smoła, gaz, 1957, **2**, № 4, 149—153 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Лабораторными опытами однократной отгонки при т-рах до 140° воды из смол при содержании ее до 7% показано, что идентичные по свойствам смолы, но отличающиеся по содержанию остаточной воды, имеют одинаковую т-ру однократного обезвоживания; при содержании воды до 5% она равна ~125°. Найдены зависимости между необходимой т-рой в трубчатой печи и обводненностью смолы, а также степенью ее обезвоживания в трубах печи: при влажности смолы 3—5% для доведения этой влажности до 0,5—0,6% смолу надо нагревать в печи до 140—150°. К. З.

**33762. Об азеотропном обезвоживании высокотемпературной каменноугольной смолы. Шуба, Андшеячек** (O azeotropowym odwadnianiu wysokotemperaturowej smoly węglowej. Szuba Jerzy, Andzejaczek Bohdan), Zesz. nauk. Politechn. slaskiej, 1957, № 12, 81—91 (польск.; рез. русск., англ.)

На лабор. установке определена т-ра кипения смесей каменноугольной смолы и воды различного состава; на основе полученных данных определены условия азеотропного обезвоживания смолы. Тепловой баланс процесса обезвоживания показывает, что внедрение разработанной схемы при суточной переработке 250 *т* сырой смолы дает экономию 192 380 *ккал/час*. В. Загребельная

**33763. Опыт классификации угольных смол на новых теоретических основах. Юркевич, Невядовский, Росинский** (Próba klasyfikacji smol węglowych w oparciu o nowe podstawy teoretyczne. Jurkiewicz J., Niewiadomski T., Rosiński S.), Koks, smoła, gaz, 1957, **2**, № 4, 129—132 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

В основу классификации угольных смол положен критерий $N = C_w / 3H_w$, где $C_w$ и $H_w$ — содержание в вес. % углерода и водорода в смоле по данным ее элементарного анализа. Показано, что по этому крите-

рию смолы, полученные при сухой перегонке (коксовании, газификации) твердых топлив (каменных и бурых углей, торфов, дерева), могут быть разделены на группы. Предложено производить оценку качества смол по показателю $A_N = N \cdot 100$, поскольку критерий $N$ определяет степень ароматизации смолы, содержание в ней пека и т. д. По данным анализа смол 15 видов, а также пеков и кокса, полученного из пека, вычислены значения $N$ и построены классификационные диаграммы. К. З.

33764. **Прочность брикетов и коксобрикетов из буро-го искусственно окисленного угля. Гумаров Р. Х., Кривовяз И. М.**, Уз. ССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 7, 33—37 (рез. узб.)

Прочность брикетов и коксобрикетов, изготовленных из окисленного в жестких условиях угля (140°, 15—400 час.) повышается с 20 до 32 *кг/см²* для брикетов и с 95 до 130 *кг/см²* для коксобрикетов (после 225 час.). При изготовлении из угля, окисленного в низкотемпературных условиях, наблюдается снижение прочности коксобрикетов и незначительно брикетов. В жестких условиях окисления превалирует накопление концевых полярных групп за счет окисления боковых групп; в низкотемпературных условиях преобладает, по-видимому, окисление высококонденсированного ароматич. ядра. Г. Стельмах

33765. К вопросу о **непрерывной сернокислотной очистке бензола. Коляндр Л. Я.**, Кокс и химия, 1957, № 9, 47—51

Эффективное проведение сернокислотной очистки сырого бензола требует миним. времени контакта, что снижает кол-во образующейся кислой смолки, уменьшения расхода $H_2SO_4$ и улучшения степени очистки фракции; это достигается за счет улучшения перемешивания. На Днепропетровском з-де исследован аппарат, заимствованный из нефтеперерабатывающей пром-сти,— дисперсионный смеситель, в котором смесь многократно циркулирует, меняя направление. При сравнительных (с обычным моечным аппаратом периодич. действия) опытах получены следующие показатели: кислой смолки 0,1% вместо 1%; бромное число 0,22—0,38 вместо 0,4—0,5; время контакта 35—52 сек. вместо 2—7,5 час. М. Пасманик

33766. **Изменения качества каменноугольного толуола при длительном хранении. Ильин Д. А., Минин М. М., Чернецов П. П.**, Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 4, 172—178

Исследованиями, проведенными на толуоле (Т) различных з-дов с разных баз и в различных климатич. зонах СССР, показано, что Т может храниться > 3 лет, причем изменения в его составе не выходят из пределов требований ОСТ 10464-39. Несмотря на кондиционность Т по ОСТ, примесь активной S может оказать корродирующее действие на металл резервуара и способствует окислению Т и увеличению в нем кол-ва смол. Установлена необходимость внесения в ОСТ требования на отсутствие в составе Т активных S-соединений. А. Шахов

33767. **Производство нафталина с температурой плавления 78°. Вулхаус** (The manufacture of naphthalene of crystallizing point 78°. Woolhouse T. G.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 11, 574—583 (англ.)

Описаны результаты исследования промышленных методов выделения нафталина (I) с т-рой кристаллизации 78°. Показано, что при прямой перегонке нафталиновой фракции выход I резко снижается в том, случае, когда в сырье содержатся фенолы, даже в кол-ве до 1%. Метод перегонки имеет тот недостаток, что получаемый I содержит значительное кол-во S-соединений. Рекомендуется метод центрифугирования с промывкой водой на центрифуге. Обсуждаются различные методы кристаллизации для получения крупных кристаллов при статич. условиях и с перемешиванием. Н. Лапидес

33768. **Пути улучшения технологии производства нафталина. Гофтман М. В., Раукас М. М., Харлампович Г. Д.**, Кокс и химия, 1957, № 4, 45—47

Рекомендовано предварительное получение широкой фракции (170—300° или 170—280°) с дальнейшей промывкой и четкой ректификацией ее на мощной колонне. Для подвода дополнительного кол-ва тепла часть нижнего продукта колонны пропускают через трубчатый подогреватель. Высокое содержание в смоле тионафтенов затрудняет получение нафталина 97—98%-ной чистоты. Для окисления в фталевый ангидрид пригоден 80—90%-ный продукт. М. Пасманик

33769. **Удаление отложений нафталина из газопроводов с помощью растворителей. Данец, Начинский, Регульская** (Usuwanie osadów naftalenowych z przewodów gazowych przy pomocy rozpuszczalników. Daniec Eugeniusz, Naczyński Jerzy, Regulska Hanna), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, 31, № 8, 287—293 (польск.)

Лабораторными и эксплуатационными опытами показано, что смесь сольвент-нафты с трикрезолом в соотношении 9 : 1 полноценно заменяет тетралин как при улавливании нафталина (Н) из газового потока, так и при удалении отложений Н с внутренней поверхности труб. Смесь рекомендуется вводить в газовый поток в виде слегка перегретых паров (с т-рой > 200°) на участке между компрессорами и газовыми холодильниками; расход р-рителя такой же, как тетралина. На основе годичного опыта применения нового р-рителя на одном из газопроводов рекомендуется заменить им импортируемый тетралин. Отмечается целесообразность сбора на газопроводах выпадающего конденсата р-рителя и Н для отгонки Н и регенерации р-рителя. К. З.

33770. **Изоляция караванов фрезерного торфа сырой торфяной крошкой с целью снижения процесса самовозгорания при хранении. Ладутько В. Ф.**, Торф. пром-сть, 1957, № 6, 9—12

Наложение изоляционного слоя на караван осуществляется одновременно с уборкой сырого торфа. Для проверки толщины и влажности слоя в четырех поперечных сечениях каравана закладываются шурфы; уплотнение слоя производят при помощи металлич. катков. При отгрузке торфа потребителям изоляционный слой обычно удаляют. В. Загребельная

33771. **Комплексное использование бурых углей УССР. XI. Физические свойства и компонентный состав буроугольных смол, получаемых при полукоксовании с твердым теплоносителем — полукоксом. XII. О полукоксовании экстрагированного бурого угля. Кузнецов В. И., Боброва А. А.**, Укр. хим. ж., 1955, 21, № 5, 664—668; № 6, 800—803

*XII*. Для выяснения влияния предварительного экстрагирования бурого угля на выход и состав продуктов его полукоксования производилось экстрагирование битуминозного бурого угля одного из месторождений УССР ацетоном, спирто-бензолом (1 : 1), спирто-дихлорэтаном (1 : 3), дихлорэтаном, бензином «калоша»; исходный и экстрагированный угли подвергались полукоксованию в алюминиевой реторте, и полученные первичные дегти исследовались по общепринятой методике. Показано, что предварительное экстрагирование угля снижает выход дегтя вдвое и сопровождается понижением содержания в нем парафина. Сделаны выводы о первоисточниках дегтеобразования при полукоксовании угля; установлено, что экстрагирование с последующим полукоксованием дает возможность использовать $^1/_3$ горючей массы угля

в виде горного воска и первичного дегтя, а при одном полукоксовании используется только 1/4 ее. В дегте экстрагированного угля содержится значительное кол-во фенолов и жидких углеводородов. Поэтому полукоксование экстрагированного бурого угля представляет промышленный интерес. Часть X см. РЖХим, 1957, 31838. В. Кельцев

**33772. Комплексное использование бурых углей УССР. XIII. О смолах полукоксования землистого бурого угля УССР с твердым теплоносителем — полукоксом. Кузнецов В. И., Говорова Р. П., Фаденчева А. Г., Кигель Т. Б., Черных М. К.**, Укр. хим. ж., 1955, 21, № 6, 804—809

Приведены результаты полукоксования бурого угля в лабор. печи с внутренним обогревом, с применением в качестве теплоносителя нагретого до 700° полукокса. Показано, что полученная смола отличается повышенным выходом бензиновой фракции (16—19%) и непредельных углеводородов (19%) и пониженным (23—35%) выходом парафиновой фракции — по сравнению со смолой, полученной при полукоксовании с газовым теплоносителем (соответственно 6, 14 и 48%). Это объясняется большой глубиной крекинга первичных продуктов разложения при применении твердого теплоносителя. В. Кельцев

**33773. Комплексное использование бурых углей УССР. XIV. О некоторых методах очистки парафина из буроугольной смолы. Кузнецов В. И., Кигель Т. Б.**, Укр. хим. ж., 1956, 22, № 1, 118—121

Показано, что лучшие результаты очистки сырого твердого парафина (полученного из парафиновой фракции смолы полукоксования) дихлорэтаном получаются при соотношении 4 : 1 и нагревании до 50°; в парафине-кристаллизате остается 9—10% примесей масляно-смолистого характера, которые удаляются при нагревании до 75° с тонкоизмельченной отбельной глиной. Такая очистка не дает совершенно чистого парафина даже при соотношении глины и парафина 1 : 1 при длительной обработке (20 час.). Очистка парафина-кристаллизата серной к-той в кол-ве 2—2,5 вес.% от обрабатываемого продукта производилась в 2 стадии; время обработки 1—3 часа, т-ра 115—118° при непрерывном перемешивании. После серной к-ты парафин обрабатывается глиной для удаления остатков смол и окисью кальция для нейтр-ции к-ты. Выход чистого твердого парафина (от сырого) 68% и мягкого 33%; т-ра затвердевания соответственно 53 и 46°. В. Загребельная

**33774. Опыты гидрогенизационной очистки фракций буроугольной смолы. Биртлер, Скибик** (Versuchsergebnisse und Betriebserfahrungen mit der hydrierenden Mitteldruckraffination von Braunkohlenteerprodukten. Birthler Richard, Szkibik Christian), Freiberger Forschungsh., 1955, A, № 36, 42—57 (нем.)

Показана возможность рафинирования буроугольной смолы и дизельной фракции из нее гидрогенизацией над контактом 5436 (10—12% $MoO_3$ на $\gamma$-$Al_2O_3$) при парц. давл. $H_2$ 30—40 *ат*. Б. Энглин

**33775. Промышленная переработка смол полукоксования углей. Сабатье** (Industrial treatment of tar obtained by low-temperature carbonization. Sabatier J. L.), Chem. Engng Coal End. London — New York — Paris, Pergamon Press, [1957], 122—128. Discuss., 128—131 (англ.)

Описание технологии переработки низкотемпературной смолы на непрерывнодействующей установке в Марино (Франция) и характеристика получаемых продуктов. Смола подвергается разгонке на 5 фракций и пек на непрерывнодействующей колонне на 27 теор. тарелок с трубчатой печью. Максим. т-ра на выходе из трубчатки 380° при давл. 4 *кг/см²*. Сырые фенолы с т-рой кипения до 230° подвергаются разгонке в вакууме 200 *мм* на непрерывнодействующей установке, состоящей из 6 колонн. Отдельные фракции подвергаются повторной разгонке на колонне на 60 теор. тарелок при давл. 6 *мм*. Из сырых фенолов получают (в %) фенолов 11; *о*-крезола 9; смеси *м*- и *п*-крезолов 25; ксиленолов 50. Приведены примеры возможного использования продуктов фракционирования, напр. получение триарилфосфатов путем этерификации ксиленольной фракции, алкилциклогексанола и алкилциклогексанона путем каталитич. гидрогенизацией ксиленолов, изобутилфенолов и пр. Д. Цикарев

**33776. Исследование полукоксования в псевдоожиженном слое. Петави, Фок** (A study of semicarbonization in a fluidized bed. Peytavy A., Foch P.), Chem. Engng Coal Ind. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 75-89. Discuss., 90-99 (англ.)

Доклад об опыте работы во Франции установок по полукоксованию в псевдоожиженном слое углей с выходом летучих в-в 31—35%. На установке производительностью 1 *т* угля в час имеется камера для предварительного нагрева и окисления (при необходимости) угля, более совершенная система газоочистки и рециркуляция газов. Шахтная печь снабжена мешалкой, сообщающей дополнительное движение карбонизуемому углю. Обогрев внутренний за счет сжигания части угля. Приведен материальный баланс работы установки на 100 *кг/час*. Путем сравнения полукоксов, полученных во вращающейся печи (время нагрева 30 мин.) и в псевдоожиженном слое показано, что свойства и форма частиц зависит не от конечной т-ры, а от скорости нагревания. Д. Дикарев

**33777. Исследование смол полукоксования угля в псевдоожиженном слое. Уотсон, Вильямс** (The study of tars obtained in fluidized carbonization. Watson G. H., Williams A. Fowler), Chem. Engng Coal Ind. London — New York — Paris, Pergamon Press [1957], 100-118, Discuss., 118-121 (англ.)

Детальное исследование смолы (С) и водн. конденсата, полученных при полукоксовании при 650° в псевдоожиженном слое некоксующегося угля с выходом летучих в-в ~ 42%. Бензольный р-р С экстракцией разделен на фенолы (~ 20%), основания (~ 3%) и нейтр. масла (45,5%). Остаток, нерастворимый в бензоле, но растворимой в спирте, 13,5%. Фенолы разделялись ректификацией. Нейтр. масла хроматографически методом на колонке с $Al_2O_3$ с элюированием петр. эфиром, бензолом, спиртом и смесью спирта с хлф. Полученные фракции подвергали фракционной разгонке и исследовали с помощью УФ- и ИК-спектроскопии. Показано, что в С (включая водн. р-р), полученной из 1 *т* угля, содержалось в *г* (в скобках в водн. р-ре) фенолов 675 (453), крезолов 3400 (770), пирокатехина 860 (1630). Нейтр. масла (70% имели т. кип. > 350°), содержали ~ 10% парафинов и циклопарафинов. Остаток состоял из углеводородов (20%) и кислородных соединений (30%). Даны схемы разделения и состав отдельных фракций. Д. Цикарев

**33778. Роль отдельных компонентов торфяного дегтя в образовании высококалорийного газа. Ребров В. Д.**, Тр. Моск. торф. ин-та, 1957, вып. 5, 221—2[illegible]

При пиролизе генераторного торфяного дегтя и отдельных компонентов этого дегтя в аналогичных условиях (т-ра 685°, скорость питания 45 *г/час*) выявлена основная роль парафинов и восков в образовании газа и особенно непредельных углеводородов в нем, причем суммарное кол-во газа, полученное из всех выделенных компонентов, не превышало 75% от соответствующего выхода при пиролизе дегтя в целом. Для получения газа с наибольшим выходом непредельных соединений можно ограничиться пиролизом лишь углеводородной части дегтя. Н. Гаврилов

**33779. Частичное окисление воздухом урансодержащего черного сланца Четануга. Кинней, Шварц** (Partial air oxidation of Chattanooga uraniferous black shale. Kinney C. R., Schwartz Donald), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 7, 1125—1130 (англ.)

Сланец Четануга (США) содержит (в %): кремнекислых соединений 60; пирита 15; различных минералов 5, органич. массы с низким содержанием С и Н — 20 и < 0,01 U. При окислении сланца воздухом при 150—300° получены с выходом 18% (при 200°) гуминовые к-ты, всестороннее исследование которых показало, что они обладают хиноидной структурой и аналогичны к-там, полученным из угля.

В. Загребельная

**33780. Полукоксование эстонских сланцев в опытной шахтной печи. Караваев Н. М., Сенянский В. М.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 4, 22—28

Приводятся результаты полукоксования эстонского сланца при 445, 470 и 485° в опытной шахтной печи производительностью 60 *кг* в сутки. Полукоксование сланца велось по принципу внутреннего обогрева с многократной прямоточной циркуляцией теплоносителя (парогазовых продуктов полукоксования) с использованием в ряде случаев дополнительного крекинга парогазовых продуктов. Оптимальная т-ра циркулирующего теплоносителя 445°; при этой т-ре получен более высокий выход дегтя, чем в туннельной печи (соответственно 24,3 и 22,5%), при этом содержание в нем фракций до 320° на 14,7, а бензиновой фракции на 45% выше, чем в туннельной печи. При опытах не наблюдалось спекания и зависания сланца. Приводится схема опытно-промышленной шахтной печи, производительностью 350 *т* в сутки сланца, с многократной принудительной прямоточной циркуляцией теплоносителя; отмечаются ее преимущества по сравнению с обычными туннельными и шахтными печами.

Б. Энглин

**33781. Исследование процессов первичных термических превращений основных составляющих средних фракций сланцевой смолы. Сообщение I. Зеленин Н. И., Чернышева К. Б.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 237—252

Изучено термич. разложение органич. к-т и нейтр. кислородных соединений, выделенных из фракции 180—325° сланцевой генераторной смолы, при нагревании навески 100 *г* в автоклаве емк. 250 *мл* в атмосфере $N_2$ при 150—350° в течение 90 мин. Разложение начиналось при 200—250°. В воду, кокс и газ переходило до 10% исследуемых в-в. Приведены характеристики продуктов разложения и состав газа.

Б. Энглин

**33782. Оптимальные параметры процесса каталитической переработки легких фракций сланцевой смолы. Корв М. И.,** ENSV Teaduste Akad. toimetised. Tehn. ja füüs.-matem. teaduste seer., Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1957, 6, № 1, 90—95 (рез. эст., англ.)

В первой ступени процесса 2-ступенчатой каталитич. переработки легкого масла туннельных печей (катализатор 10% $ZnCl_2$) оптимальной т-рой является 100—125°, продолжительность нагрева контролируется по бромному числу полимеризата. Для фракции 205—325° оно должно быть 60—68. Для получения смазочного масла и дизельного топлива хорошего качества во второй ступени процесса полимеризации т-ра должна быть 100—125°, кол-во $AlCl_3$ 8—9%, продолжительность р-ции 1—3 часа. При работе со смесью катализаторов применяют по 5% $ZnCl_2$ и $AlCl_3$, поддерживая т-ру 140° и продолжительность процесса 3 часа. В первом случае качество получаемых масел несколько лучше, во втором — легче отделение полимеризата от комплекса и меньше стоимость катализатора.

М. Пасманик

**33783. Продукты переработки горючего сланца в качестве связующих добавок в литейном производстве. Круусамяги А. Х.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, А, № 112, 1—24

**33784. Современный газогенератор для газификации угля. Шёберль** (Ein moderner Gaserzeuger zur Vergasung von Kohle. Schöberl H.), Gaswärme, 1957, 6, № 10, 326—328 (нем.)

Описываются технологич. особенности газогенератора «Демаг» с шахтой диам. 2,6—3,0 *м*. К. п. д. при газификации длиннопламенного угля 71,3%, сырого бурого угля — 68,0%, соответственно теплота сгорания газа 1665 и 1280 *ккал/м*³ (паровоздушное дутье). Загрузочное устройство с двумя колоколами автоматизировано. Механич. уплотнение топливного слоя позволяет газифицировать сильно спекающиеся угли. Производительность генератора по газу до 120 000 *м*³*/сутки*.

В. Загребельная

**33785. Получение газа из торфа и древесных отходов. Производственные опыты по газификации. Наукке** (Gaserzeugung aus Torf- und Holzabfällen. Betriebserfahrungen bei Vergasungsversuchen. Naucke W.), Holz-Zbl., 1956, 82, № 100, 1233—1236 (нем.)

Приведены результаты опытов Ганноверского торфяного ин-та по газификации торфа и древесных отходов в газогенераторах системы Weda небольшой производительности (диам. 1,2 *м*). Показано, что коэф. газификации (КГ) торфа при влажности 29,4% составляет 70—75%, а при влажности 42,1% КГ снижается до 65%; для древесных отходов КГ ниже на 5%; теплотворность получаемого газа 1400—1500 *ккал/м*³. Приведены соображения о возможности повышения эффективности работы установок с такими газогенераторами и о широкой их перспективности для произ-ва генераторных газов из торфяных и древесных отходов.

В. Кельцев

**33786. Подземная газификация угля в Польше. Дзюниковский** (Podziemne zgazowanie węgla w Polsce. Dziunikowski Kazimierz), Wiadom. górnicze, 1955, 6, № 4, 102—105 (польск.)

**33787. Усовершенствованный одоризатор с непосредственным впрыском жидкости в газовый поток. Ньюби, Уилби** (Improved type of direct liquid injection odorizer developed. Newby A. B., Wilby F. V.), Gas Age, 1957, 119, № 12, 35—37, 54—55 (англ.)

Разработана усовершенствованная конструкция приспособления для непосредственной подачи жидкого одоранта (О) из большинства О, выпускаемых пром-стью, в газовую сеть со скоростью, пропорциональной скорости газового потока. Электрич. интегральный измеритель расхода регулирует работу 2 соленоидных клапанов нового прибора. Одоризатор может быть точно отрегулирован, скорость подачи О можно контролировать в любой момент работы. Регулировка скорости подачи О зависит исключительно от известных и подающихся контролю факторов, без предварительной калибровки. Значительное число одоризаторов этого типа находилось в эксплуатации ~2 лет. Приведена принципиальная схема одоризатора.

Л. Пашковская

**33788. Термическая обработка горючих материалов газовым пламенем или нагревательными горелками. Манн** (Opération thermique sur des matières combustibles par brûleurs à gaz à rayonnement et à haute température, et par action directe de flammes. Mann C. P.), Usine belge, 1956, 33, № 1478, 8—11 (франц.)

Краткое описание схем приборов и установок для поверхностной термич. обработки (сушки, нагрева)

горючих материалов путем прямого воздействия газового пламени или лучеиспусканием. К. З.

**33789. Исследование окисления ассамского угля. Реакция декарбоксилирования. Рой** (Studies on the oxidation of Assam coal: decarboxylation reaction. Roy M. M.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 11, 626—629 (англ.)

Ассамский уголь (Индия) с содержанием летучих в-в 46,1%, измельченный до 100 меш, подвергнут окислению в автоклаве при 250° и давл. $O_2$ 57 *ат* в течение 3 час. Загрузка: 200 *г* угля, 7500 *мл* воды, 500 *г* NaOH. Образовавшиеся к-ты (выход 48—50% на уголь) экстрагировали метилэтилкетоном, который затем отгонялся. Декарбоксилирование к-т производили в токе $N_2$ смесью безводн. $CuSO_4$ и хинолина в соотношении 5 : 1 : 13 при подъеме т-ры в течение 2 час. до 150° и затем в течение 5 час. до 250°, после чего смесь выдерживали при этой т-ре 4 часа. Среди продуктов декарбоксилирования идентифицированы: нафталин, α- и β-метилнафталины, дифенил, фенантрен, толуол, бензол, бензойная к-та, 2-гидроксидифенил-2′-карбоновая к-та, 4-фенилпиридин, тиобензойная к-та и бензофенон. Н. Лапидес

**33790. Гидрогенизация угля под давлением при 800°. Хайтшу, Андерсон, Шлезингер** (High pressure hydrogenating coal at 800° C. Hiteshue R. W., Anderson R. B., Schlesinger M. D.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 2008—2010 (англ.)

Приводятся результаты опытов гидрогенизации битуминозных углей при 800° и давл. 420 *ат* в трубчатом реакторе диам. 40/20 *мм* и длиной 180 *см* с молибдатом аммония в качестве катализатора (1% Mo и 0,8% $H_2SO_4$ на сухой беззольный уголь). За 15 мин. при скорости $H_2$ 70 *л/час* на 1 *г* угля степень конверсии угля составила 90,3%. При этом получено 11,4% (от веса сухого беззольного угля) жидких продуктов и 69,3% углеводородного газа, состоящего в основном из $CH_4$. Анализ жидких продуктов с помощью масс-спектрографа показал наличие в них бензола и его гомологов ($C_7$—$C_{10}$), нафталина, тетралина и метилиндола. Н. Лапидес

**33791. Продукты гидрирования бурых углей. II. Выделение и идентификация первичных и вторичных оснований с помощью 4,4′-дихлордифенилдисульфимида. Рунге, Пфейффер** (Inhaltsstoffe der hydrierten Braunkohle, II. Isolierung und Identifizierung primärer und sekundärer Basen mit Hilfe von 4,4′-Dichlor-diphenyl-disulfimid. Runge Franz, Pfeiffer Fritz), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1757—1760 (нем.)

Выделенные из масла жидкофазной гидрогенизации бурых углей основания разогнаны на 1°-ные фракции. Во фракциях до 177° найдены только вторичные амины. Смесь их переведена в нитрозоамины, последние восстановлены Sn + HCl (к-та) и амины разделены фракционированным осаждением с 4,4′-дихлордифенилдисульфимидом (I) и идентифицированы в виде солей с I. Первичные и вторичные амины из фракций > 177° выделены ацетангидридом и после омыления разделены осаждением с I. Идентифицированы в масле следующие основания: пиперидин, α- и β-пипеколины, анилин, 1,2,4-; 1,3,2-; 1,3,4-; 1,3,5-; 1,2,3- и 1,4,2-ксилидины; *о*-, *м*- и *п*-толуидины; α- и β-нафтиламины и 1,2,3,4-тетрагидрохинолин. Приготовление I: р-р 10,7 *г* $NH_4Cl$ в 280 *мл* $H_2O$ смешивают с р-ром 93 *г* 4-хлорбензолсульфохлорида в 80 *мл* ацетона, охлаждают до 0—3° и по каплям приливают 30%-ный р-р NaOH до pH 8. Поднимают т-ру до комнатной, добавляют NaOH до щел. р-ции, отгоняют ацетон, отсасывают Na-дисульфимид и перекристаллизовывают из воды. Выход 70,2 *г*; т. пл. 298°. Действием HCl (к-ты) выделяют I. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 7670. А. Тяжелова

**33792. Коксование остаточных продуктов гидрогенизации углей. Сюч** (Hazai szenek kimélетes hidrogénezési termékeinek kokszosítása. Szücs Miklós), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 8, № 1, 77—89 (венг.)

Гидрогенизации подвергались венгерские угли различных месторождений в смеси с сырым крезолом в соотношении 1 : 2; процесс проводился во вращающемся автоклаве при т-рах 350—400° и давл. $H_2$ 40—100 *ата*. Остаток после гидрогенизации отделялся от смолы и подвергался коксованию при 700°. Выход кокса тем больше, чем мягче были условия, в которых осуществлялась гидрогенизация, и чем ниже было парц. давление $H_2$. Вместо сырого крезола можно применять также смолу коксования. А. Хаусманн

**33793. Очистка водяного газа триэтаноламином. Лопатин К. И., Аскинази З. М., Блинер Л. Г., Петров Е. М., Лосева Т. К., Севастьянов И. Ф.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 4, 12—13

Описаны результаты применения триэтаноламина (I) для очистки водяного газа от $H_2S$ и $CO_2$. Оптимальное соотношение между высотой и диаметром скруббера — 5, оптимальные условия при заполнении скруббера керамич. кольцами Рашига размером 25 × 25 *мм*; конц-ия рабочего р-ра 1 моль I на 1 *л*; т-ра 40—50°; расход р-ра 5,5—6,5 *л/м³*. Регенерация р-ра производится при 150°. О. Сладкова

**33794. Упрощенные расчеты процесса сжигания австрийских углей. Швакхёфер** (Vereinfachte Verbrennungsrechnung für österreichische Kohlen. Schwackhöfer Wilhelm), Maschinenbau und Wärmewirtschaft, 1956, 11, № 3, 73—79 (нем.)

Обычные ф-лы для расчета кол-ва воздуха для сжигания угля не применимы к австрийским углям вследствие значительного колебания содержания в них золы (5—30%) и влаги (4—50%). На основе обработки эксперим. данных по сжиганию образцов углей предложены ур-ния для расчета низшей теплотворной способности, миним. кол-ва воздуха и кол-ва продуктов сгорания. Приведен пример расчета и дана номограмма. Г. Стельмах

**33795. Сжигание буроугольной пыли в промышленных топках. Нёйман** (Braunkohlenstaub als Brennstaub für die Industrie. Neumann W.), Bergbautechnik, 1955, 5, № 6, 282—290 (нем.)

**33796. Влияние минеральных веществ на результаты анализа угля. Мелецкий** (Wpływ substancji mineralnej na przeliczanie analizy węgla. Mielecki Tadeusz), Gospod. weglem, 1955, 4, № 4, 73—76 (польск.)

**33797. Установление расхождений между результатами анализа при исследовании теплотворности каменных углей. Франк** (Bestimmung des Meßspiels bei Heizwert — Untersuchungen von Steinkohlen. Frank B.), Brennstoff — Wärme — Kraft, 1955, 7, № 7, 289—293 (нем.)

**33798. Дифференциально-термический анализ коксующихся углей. Гласс** (Differential thermal analysis of coking coals. Glass H. D.), Fuel, 1955, 34, № 3, 253—268 (англ.)

**33799. Определение нафталина в городском газе пикратным методом I. Диссоциация пикрата нафталина. II. Поправка на инден. III. Дополнительные замечания. Мотт, Моулсон** (The determination of naphthalene in town gas by the picrate method. I. The dissociation of naphthalene picrate. II. The indene correction. III. Miscellaneous observations. Mott

R. A., Moulson I.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 10, 546—562 (англ.)

Специальными опытами установлено, что «проскок» нафталина (I) при определении его пикратным методом обусловлен диссоциацией пикрата. Для поправки на потерю I предложена эмпирич. ф-ла. Рекомендовано для снижения диссоциации пикрата применять 0,02 н. р-р пикриновой к-ты. Найдено, что конц-ия I в газе сильно изменяется по времени и от т-ры окружающей среды. Для внесения поправки на инден разработан метод определения последнего р-ром JCl в лед. $CH_3COOH$ с выдержкой 20 мин. на свету. Дано сравнение различных методов определения I.

Н. Лапидес

33800. **Прибор для экспрессного определения влажности торфа. Ершов В. Н.,** Торф. пром-сть, 1957, № 6, 22—24

Сконструирован прибор-влагомер для быстрого определения влажности торфа, основанный на применении термоэлектрич. метода и состоящий из датчика, стрелочного гальванометра со шкалой, проградуированной в значениях влажности, и аккумулятора. Влагомер может быть использован для измерения влажности проб торфа и для определения ее непосредственно в штабеле или в залежи. Точность определения абсолютной влажности торфа $\sim$1,5%.

В. Загребельная

---

33801 Д. **Сжигание бедных газов. Аветисянц Л. Б.,** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1957

---

33802 С. **Методы анализа и испытаний угля и кокса. Часть I. Общая влага угля** (Methods for the analysis and testing of coal and coke. Part I. Total moisture of coal). Англ. стандарт, B. S. 1016, part I, 1957 (англ.)

33803 С. **Определение механической прочности кокса микум-методом (барабанная проба).** (Stanovení pevnosti koksu zkouškou micum). Чехосл. стандарт 441327, 1957 (чешск.)

---

33804 П. **Способ обезвоживания находящейся в покое смеси жидкости с твердым материалом. Ридель** (Verfahren zum Entwässern ruhender Feststoff-Flüssigkeitsgemische. Riedel Erich) [Hein, Lehmann & Co. A.-G. Eisenkonstruktionen, Brücken- und Signalbau]. Пат. ФРГ 958281, 14.02.57

Способ обезвоживания твердого материала (особенно угольной мелочи) в спец. башнях с предварительной и последующей ступенями обезвоживания, в которых вода отводится в первую очередь перетоком через верхний край и через отвод внизу и далее во второй ступени удаляются остатки жидкости, отличающийся тем, что в этой последней вода удаляется также испарением путем пропуска через башню осушающих газов, напр. воздуха в подогретом состоянии. Приводятся схемы аппаратуры.

Н. Гаврилов

33805 П. **Способ углеподготовки для коксования** (Process of treating coal) [Coal Industry (Patents), Ltd]. Англ. пат. 731944, 15.06.55

Для приготовления угольных смесей с улучшенной коксующей способностью рядовой уголь, антрацит или уголь, подвергнутый частичному окислению или удалению летучих, смешивают с коксующимся углем в таком соотношении, чтобы показатель спекаемости смеси по английскому стандарту находился между 5 и 6. Пример. Паровичный уголь с показателем спекаемости 13 размалывают и нагревают на воздухе 20 мин. при 370°, затем составляют смесь с добавкой 40% необработанного угля и 7% пека. Смесь брикетируют и подвергают коксованию.

М. Пасманик

33806 П. **Сухая перегонка топлив для получения высококалорийного газа** (Distillation des produits carbonés pour obtenir du gaz à haut pouvoir calorifique) [Soc. de Technique Industrielle]. Франц. пат. 1123010, 17.09.56

В верхнюю часть вертикальной камеры для сухой перегонки вводят топливо, предпочтительно сухое и подогретое, с размером частиц 0—1 или 0—2 *мм*, при одновременном вводе сюда же перегретого до т-ры 1000—1300° газа сухой перегонки или водяного пара или их смеси, прошедших предварительно регенератор (РГ) или рекуператор (РК). Процесс карбонизации частиц топлива протекает за 1—2 сек.; полученные полукокс и смесь газов отводятся из нижней части камеры. Применение РГ или РК позволяет получить газ с теплотворностью 4500—5000 *ккал/м*$^3$. Для регулирования или повышения т-ры флюидированного топлива в верхнюю часть камеры можно вводить небольшое кол-во горячих дымовых газов, но с таким расчетом, чтобы теплотворность вырабатываемого газа оставалась достаточно высокой. Предлагаемый способ нагрева газа может быть применен также в иных системах камер для сухой перегонки в псевдоожиженном состоянии, в частности в камерах с подачей горючего газа в нижнюю их часть в кол-ве, достаточном для поддержания твердых частиц топлива в состоянии суспензии в газовой среде.

Н. Гаврилов

33807 П. **Способ повышения выхода газа при сухой перегонке топлив. Лейте, Мертенс, Мейер** (Verfahren zur Erhöhung der Gasausbeute bei der Entgasung von Brennstoffen. Leithe Fritz, Mertens Carl, Meyer Wilhelm) [Dr. C. Otto & Comp. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 966005, 4.07.57

Содержащие водяной пар горячие газы сухой перегонки топлива с применением кокса в качестве теплоносителя пропускают до их охлаждения через расположенную отдельно реакционную камеру (РК), где они встречаются с опускающимся противотоком к газам мелкозернистым коксом. Газы могут затем проходить через подогреватель и возвращаться в РК, куда можно подавать тяжелые масла. Полученный в результате крекинга масла газ, после выделения из него ценных углеводородов, добавляется к газу, поступающему в РК. Для подогрева газов можно использовать физич. тепло кокса, выходящего из печей.

Н. Гаврилов

33808 П. **Способ переработки конденсата, выделенного из газов сухой перегонки. Гёбель, Шмитт** (Verfahren zur Verwertung des bei der Kühlung von Destillationsgasen anfallenden Kondensats. Goebel Max, Schmitt Hubert) [Dr. C. Otto und Comp. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 953999, 13.12.56

Конденсат из газов сухой перегонки угля предложено подавать в испарительную установку, из которой испарившаяся составная часть поступает в зону горения камеры сухой перегонки или газогенератора, а неиспарившаяся часть полностью или частично применяется для обогрева испарительной установки, представляющей собой котел, работающий на отработанном тепле, или паровой котел с прямым обогревом.

Н. Гаврилов

33809 П. **Способ устранения отложений кокса при термической перегонке. Шоссиг** (Verfahren zur Vermeidung der Koksabscheidungen bei der spaltenden Destillation. Schossig Walter). Пат. ГДР 12265, 18.10.56

При перегонке смолы, в особенности буроугольной или буроугольных масел в трубчатых печах, предложено для устранения коксообразования удалять из паро-газового потока, прошедшего оросительную аппаратуру, склонные к вторичным р-циям конденсации тяжелые углеводороды, заставляя их конденси-

роваться в специально устанавливаемом отделителе перед входом потока в колонку. Дана схема. Н. Гаврилов

33810 П. **Способ производства кокса для промышленности искусственных формованных углей (электродов).** Э х т е р х о ф ф, Х е й н ц е (Verfahren zur Herstellung von Koksen für die Kunstkohlenindustrie. Echterhoff Heinrich, Heinze Gerald) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 958278, 14.02.57

Свежеприготовленная масса, полученная смешением сажистого шлама (СШ), содержащего 20—75% воды, с твердыми углеводородами в качестве связующих в-в, нагревается до 900—1400°. Перед добавкой связующего СШ может быть обработан в смесителе маслами, а также предварительно обезвожен в центрифугах. По желанию к СШ добавляется в определенном кол-ве малозольный уголь (содержащий < 1% золы), природный графит, электрографит, ретортный графит, антрацит, особого качества кокс. Коксование свежеприготовленной массы может производиться в обычных камерных коксовых печах. Пример: 60 ч. СШ с 30—40% воды смешивают с 40 ч. пека с точкой размягчения по Кремер — Сарновv ~ 140°, размолотого до зерен < 1 *мм*; время перемешивания при применении противоточной мешалки Эйриха 15 мин. Свежеприготовленная масса нагревается 24 часа при 1000° в камере коксовой печи. Получается твердый, блестящий, неистирающийся сажистый кокс. Н. Гаврилов

33811 П. **Способ обесцвечивания альдегидами дистиллятов смоляных оснований.** К е м п (Process of decolorizing tar base distillates with aldehyde. Kemp Woodrow E.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2744857, 8.05.56

Способ обесцвечивания и очистки одноядерных низкокипящих оснований смолы, имеющих пиридиновое ядро, с т. кип. ~ 115°, обработкой приблизительно стехиометрич. кол-вом альдегида, имеющего < 12 атомов С (муравьиный, уксусный, пропионовый, бензойный или толуиловый). Альдегид образует с примесями высококипящие продукты р-ции, которые отделяются от оснований при последующей дистилляции. Перед дистилляцией к смеси добавляется некоторое кол-во бензола, достаточное для образования азеотропной смеси бензола с водой. П р и м е р. Смесь оснований смолы коксования угля, содержащая пиридин, пиколин; смесь пирролов, лутидины, анилин и коллидины в кол-ве 2212 вес. ч. смешивается с 3 вес.% (от исходной смеси) 40%-ного формальдегида и 350 ч. бензола и подвергается дистилляции при атмосферном давлении на колонне с 24 теоретич. тарелками при т-ре наверху колонны, достаточной для отгонки азеотропной смеси бензол-вода; после чего проводится дистилляция оснований при рефлюксном отношении 10 : 1. В. Кельцев

33812 П. **Очистка газовых смесей от углекислого газа и сероводорода** (Decarbonation and desulphurizing gaseous mixtures) [Vetrocoke Soc. Per Azioni]. Англ. пат. 728738, 27.04.55

Очистку газа от $CO_2$, $H_2S$ производят р-рами неорганич. щел. соединений, напр. карбонатов Na или K, под давлением и при 60—85°. Р-ры регенерируют при атмосферном давлении путем контакта с отработанными парами или горячими газами, предварительно нагретыми и увлажненными горячими жидкостями. Е. Покровская

33813 П. **Способ очистки газа от смолы.** Ф у к с, В е н ц е (Verfahren zur Reinigung teerhaltiger Gase. Fuchs Walter, Wenze Werner) [C. Otto & Co.-G. m. b. H., KO — WE Niederschachtofen G. m. b. H.] Пат. ФРГ 939828, 1.03.56

Газ, содержащий смолу в виде пара или тумана, с т-рой 600—700° пропускают над неметаллич. многокомпонентным катализатором, напр. смесью кокса и монтмориллонита, на котором происходит расщепление смолы в перманентные газы. Смола, оставшаяся неразложенной, удаляется из газа охлаждением и промывкой или превращается в низкокипящие жидкие углеводороды пропусканием над высокоактивным металлич. катализатором. Оба вида катализаторов могут применяться в псевдоожиженном состоянии. Н. Гаврилов

33814 П. **Газоочистная установка** (Installation d'épuration de gaz) [Gottfried Bishoff G. m. b. H.]. Франц. пат. 1120024, 28.06.56

Установка для извлечения S из коксовых газов, в которой каждая очистная башня представляет собой конструкцию из корзин (расположенных одна над другой в форме башни, предпочтительно цилиндрической), заполненных, газоочистной массой и поддерживаемых центральным перфорированным трубопроводом, служащим для подвода и распределения газа; указанная конструкция покрыта колоколом, при подъеме которого можно обновлять очистную массу. Поступивший через центральный трубопровод газ после прохода через корзины с очистной массой возвращается по пространству между колонной корзин и боковой стенкой колокола в сеть. Для подъема колокола служит мостовой кран. Н. Гаврилов

33815 П. **Прибор для определения точки размягчения твердого каменноугольного пека.** З я я (Przyrząd do oznaczania punktu mięknięcia paku twardego. Ziaja Jan) [Zakłady Koksochemiczne «Zaborze»]. Польск. пат. 38272, 1.12.55

Прибор состоит из металлич. шкафа с асбестовой теплоизоляцией, под которым находится газовая горелка, в верхнюю крышку шкафа вставлен термометр со шкалой до 200°. На глубину погружения термометра по обе его стороны помещаются 2 открытые с обоих сторон стеклянные трубки длиной 100 *мм*, диам. 6 ± ± 0,2 *мм*. Трубки заполняются образцом твердого пека, к которому добавляется по 5 *г* ртути. При нагревании шкафа со скоростью 1 град/мин пек размягчается и ртуть из стеклянных трубок выливается в стоящую под ними фарфоровую чашечку. Наблюдения ведутся через 2 застекленных окошка, имеющихся в двух параллельных стенках. Т-ра, при которой ртуть падает в чашечку, считается точкой размягчения пека. У. Андрес

---

**См. также:** Материалы майского Пленума ЦК КПСС 31307, 31308. Происхождение углей 32090, 32091. Переработка углей 32007, 32747. Сточные воды углепереработки 32939, 32943, 32944. Техника безопасности на коксохим. з-дах 33003—33005. Анализ газов 32148

## ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

33816. **Состояние нефтяной промышленности в различных странах.** К а т о, Heat Engng, Нэцу-канри сирё, 1957, № 1, 4—9 (японск.)

Обзор.

33817. **Развитие нефтепереработки в Канаде.** У и б е р (Canadian refining has growing plans. W e b e r George), Oil and Gas J., 1957, 55, № 3, 135—138, 141 (англ.)

Краткий обзор состояния и перспектив роста нефтепереработки (в основном, по выпуску топлив) в Канаде. С увеличением объема нефтепереработки к концу 1958 г. намечается выпуск высокосортного автобензина

с октановым числом 100 (по исследовательскому методу). Ю. Коган

33818. **Исследование твердых углеводородов масляных фракций сураханской обыкновенной нефти.** Мирджавадова М. М. Элми әсәрләр. Азәрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1957, № 7, 29—34 (рез. азәрб.)

Описаны результаты выделения посредством карбамида и исследования твердых парафиновых углеводородов масляных фракций сураханской нефти. Р. Ошер

33819. **Нефтеперерабатывающий завод в Йорктуане (США).** Мерк (Process integration and flexibility feature Amoco's Yorktown plant. Mirk Douglas A.), World Petrol., 1957, **28**, № 8, 64—69 (англ.)

Описание з-да, перерабатывающего 5570 *м³/сутки* нефти по топливному варианту; получаемые продукты: бензин различных сортов, керосин, печное топливо, ожиженный нефтяной газ, кокс и проч. Комплекс установок включает каталитич. крекинг в псевдоожиженном слое (ортофлоу), гидроочистку, реформинг (ультраформинг), каталитич. полимеризацию и др. В комбинированной установке отдельные секции могут отключаться без остановки работы остальных секций. Описано направление основных потоков, водо- и энергоснабжение. Ю. Коган

33820. **Общая программа производства химических продуктов в Японии на базе нефтяного сырья.** Токухиса (Tokuhisa Hiroshi), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, **14**, № 8, 488—494 (японск.)

33821. **Роль нефтехимии в экономике Франции.** Эшар (La pétrochimie dans l'économie française de demain. Echard J.), Bull. Assoc. franç. techniciens pétrole, 1957, № 123, 199—215 (франц.)

Рассматривается уд. вес продуктов нефтехимич. синтеза в общем объеме произ-ва органич. продуктов, вырабатывающихся химич. пром-стью, капиталовложения в нефтехимич. пром-сть, необходимость расширения поисковых работ по нефти и природному газу и т. д. М. Пасманик

33822. **Седиментация в эмульсиях типа «вода в нефти».** Типман, Ходжсон (Sedimentation in emulsions of water in petroleum. Tipman Edward, Hodgson Gordon W.), J. Petrol. Technol., 1956, **8**, № 9, 91—93 (англ.)

Проводились измерения скорости падения стальных шаров различного диаметра при т-рах 20—80° в 5 образцах безводн. нефтепродуктов, из которых три были загрязнены механич. примесями, и в приготовленных из них эмульсиях с различным содержанием водн. фазы. Как в опытах с нефтепродуктами, так и в опытах с эмульсиями показано, что для систем с числом Рейнольдса $< 1$ наблюдается совпадение измеренной скорости падения шаров с вычисленной по закону Стокса; необходимая для расчета величина вязкости определялась на стандартном капиллярном вискозиметре. Выведена зависимость вязкости эмульсии типа «вода в нефти» от вязкости безводн. нефтепродукта. Для очищ. минер. масел ф-ла имеет вид: $n = n_0(1 + C + 14C^2 + 8C^3)$, для сырой загрязненной нефти $n = n_0(1 + C + 14C^2 + 26C^3)$, где $n$ — вязкость эмульсии, $n_0$ — вязкость безводн. нефтепродукта, $C$ — объемная конц-ия дисперсной фазы. Библ. 7 назв. Е. Соколова

33823. **Константы равновесия метана и углеводородов различных групп в бинарных системах.** Савина Я. Д., Великовский А. С., Газ. пром-сть, 1957, № 2, 26—30

Определены константы равновесия (КР) в бинарных системах метан-бензол, метан-толуол, метан-циклогексан, метан-2,2,3-триметилбутан при т-рах 40—150° и давлении от 20 *ат* до критич. Показано, что КР углеводородов с одинаковой упругостью паров в смеси с $CH_4$ зависят от их строения, напр., при 200 *ат* и 40° КР для 2,2,3-триметилбутана равна 0,156, циклогексана — 0,065 и бензола — 0,024. Полученные КР позволят более точно производить расчеты сепарации, абсорбции, компрессии и других процессов переработки газов. Н. Кельцев

33824. **Исследование однократного испарения тюленовской нефти.** Панков, Абрашев (Изследвания върху еднократного изпарение на тюленовския нефт. Панков Г., Абрашев Г.), Тежка промишленост, 1957, **6**, № 7, 29—31 (болг.)

На установке и по методике, принятым в СССР, проведены лабор. опыты по однократному испарению тюленовской нефти. Даны результаты 15 разгонок при различных т-рах и остаточных давл. 6—10 *мм* рт. ст., а также определений фаз.-хим. характеристик полученных дистиллятов. Показано, что при 470° может быть получено до 75% дистиллята, пригодного для выработки топлив и смазочных масел. Полученные данные могут служить основой для разработки технологич. схемы и проектирования нефтеперерабатывающего з-да. К. З.

33825. **Современное состояние промышленных процессов каталитической полимеризации легких углеводородов. Часть I.**— (Recent progress in refinery catalytic polymerization of light hydrocarbons. Part I.—), Oil in Canada, 1956, **8**, № 33, 20, 22, 24 (англ.)

Краткий обзор процессов каталитич. полимеризации олефинов $C_3$—$C_4$ для получения компонентов моторных топлив и проч. Е. Соколова

33826. **Исследование активности, стабильности и структурных изменений магнийсиликатных катализаторов в зависимости от условий синтеза и состава в реакции крекинга.** Данилова Н. А., Химя инст. әсәрләри. АзәрбССР Элмләр Акад., Тр. Ин-та химии. АН АзербССР, 1957, **16**, 5—26 (рез. азерб.)

Изучены свойства магнийсиликатных катализаторов (МСК) в зависимости от условий синтеза и состава при р-ции крекинга тяжелых нефтяных дистиллятов и газойля балаханской нефти. Выход бензина при крекинге тяжелой фракции достигал 20—41 вес.%, а дизельного топлива (ДТ) 34—35 вес.%. Введение Al в состав МСК повышает его ароматизирующую способность. Получен МСК, позволяющий при незначительном выходе бензина получить 46,5 вес.% малоароматизированного ДТ и представляющий интерес для переработки тяжелого дистиллятного сырья с целью получения автобензина и ДТ. Ю. Коган

33827. **Конструкция бензиновой установки в районах с резкими колебаниями температуры.** Тейлор (How weather affects design of a natural-gasoline plant. Taylor J. B.), Oil and Gas J., 1955, **54**, № 4, 76—78 (англ.)

Приводится описание абсорбционной бензиновой установки в Тиога (вблизи канадской границы), местности с резкими температурными колебаниями в течение года от —30 до —40° зимой и 38, 43° летом. Н. Кельцев

33828. **Опыт «обратной продувки» для сокращения цикла работы установки.** Калли (Try 'back slumping' for faster turnarounds. Cully T. R.), Petrol. Process., 1956, **11**, № 11, 149—150 (англ.)

На нефтеперерабатывающем з-де в Монтреале применяется новый способ опорожнения катализатора из аппаратуры и трубопроводов каталитич. крекинга в псевдоожиженном слое, который сокращает время выгрузки, требует меньшей рабочей силы и снижает потери катализатора. С. Розеноер

33829. **Обработка тиофена и тиофана смесью уксусной кислоты и перекиси водорода.** Окита, Кам-

**бара,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59,** № 5, 547—549 (японск.)

Было найдено, что тиофен и тиофан, содержащиеся в нефтяных фракциях, легко окисляются при обработке этих фракций смесью перекиси водорода и лед. уксусной к-ты. Приводится подробная характеристика образующихся продуктов р-ции. См. также РЖХим, 1957, 9316. В. Каратаев

33830. **Предотвращение осадкообразования в тяжелых топливах с помощью присадок. Карлс** (Evidence that additives solve fuel oil sludge problems. Carls William H.), Plant, 1956, **14,** № 6, 64—66 (англ.)

Показана целесообразность применения присадок к тяжелым топливам, особенно остаточным, для предотвращения осадкообразования; приведены электронные микрофотографии, полученные при исследовании топлив различной стабильности без присадок и с присадками. Кратко описаны методики оценки эффективности противоокислительного и диспергирующего действия присадок к тяжелым топливам, а также их способности удалять образовавшиеся осадки. А. Виппер

33831. **Каталитическая газификация тяжелых топлив. Гаскюэль** (Gazéification catalytique des fuels lourds. N 2. Gascuel L.), Pact, 1957, **11,** № 2, 140—142 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 52226. Г. Марголина

33832. **Коксование остатков тюленовской нефти для получения беззольного кокса и дистиллята. Герасимов, Каишев, Стоянова** (Коксуване на остатъци от тюленовския нефт за получаване на безпепелен кокс и коксов дестилат. Герасимов М., Каишев Кр., Стоянова М.), Минно дело, 1957, **12,** № 4, 72—77 (болг.)

Проводились лабор. опыты коксования гудрона тюленовской нефти в стальной реторте с электрообогревом, при 450—550°. Показано, что при т-ре 500° получается 18 вес.% кокса, по содержанию S и зольности отвечающего требованиям, предъявляемым к электродному коксу, полученный дистиллят при разгонке дал (в вес.% на гудрон): бензина (до 200°) 15,5, керосиновой фракции (200—350°) 36,0 и котельного топлива (выше 350°) 19,0. Сделан вывод, что гудрон тюленовской нефти является ценным сырьем для произ-ва беззольного кокса и жидких топлив. К. З.

33833. **Первая установка для сжигания пылевидного кокса. Котен** (First plant designed to burn fluid coke. Cauthen W. C.), Electr. World, 1957, **147,** № 1, 60—62 (англ.)

Получаемый на нефтеперегонном з-де кокс с размером частиц 66% < 200 меш, зольностью 0,5% и теплотой сгорания 7800 *ккал/кг* при помощи пневмотранспорта подается в бункера ТЭЦ емкостью по 1000 *т* при каждом из 3 котлов, вырабатывающих пар с давл. 90 *ат* и т-рой 450°. Кокс осушается в пылевидном состоянии после размола в мельницах; к. п. д. котлоагрегата 86%; расход тепла 2540 *ккал/квт-ч.* В. Мокршанский

33834. **Использование измельченного нефтяного кокса для полного сжигания на нефтеперерабатывающем заводе. Брендлер** (Pulverized coke fires clean in first refinery use. Brendler Joe), Oil and Gas J., 1957, **55,** № 44, 142—143 (англ.)

В котельной одного из американских нефтезаводов сжигается 160 *т/сутки* нефтяного кокса, измельчаемого до прохождения 77 и 95% через сита, соответственно, 325 и 50 меш. Способность кокса к измельчению определяется индексом 70 по Хардгроу и является промежуточной между аналогичными показателями для каменных углей (95—100) и антрацитов (22—60). Форсунки переоборудованы как для совместного, так и для раздельного сжигания кокса, нефти или газа. Для обеспечения хорошего горения кокса расходуется 10—15% вспомогательного топлива (нефть, газ); т-ра в топках доходит до 1300°, причем достигается полное сгорание без дыма. А. Шахов

33835. **Сжигание в котельных установках. Казати** (Combustion en calderas. Casati Jorge), Tecnica e industria, 1956, **34,** № 505, 1796—1797 (исп.)

Рассматриваются вопросы максим. повышения к. п. д. при применении жидких легких или тяжелых топлив в котельных установках. Обсуждается влияние на к. п. д. образования коксоотложений на трубах, коэф. избытка воздуха и излучения пламени. Приводится диаграмма потерь тепла в зависимости от т-ры отходящих газов и содержания в них $CO_2$. Ю. Ветошкин

33836. **Исследование растворимости в ацетоне отдельных групп углеводородов масляных фракций. Суханина О. Г., Черножуков Н. И.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 10, 14—21

Исследовалась растворимость в ацетоне (А) дистиллята автола 10 из смеси бакинских нефтей (БН) и концентрата сураханской парафинистой отборной нефти (СН) при т-ре от —70° до критич. для БН при отношениях БН : А = 1 : 6 и СН : А = 1 : 4. При т-ре, близкой к т-ре кипения А, опыты велись в автоклаве. Выделенные фракции разделялись на части нафтено-парафиновую (НП) ароматику, десорбируемую изооктаном и бензолом, и смолы. Были построены кривые, выражающие кол-во групп углеводородов, осажденных А. НП могли быть выделены полностью, остальные группы на 50—60%. Часть ароматич. углеводородов и смол удерживалась А при очень низких т-рах. При т-ре, близкой к критич. для А, происходит выделение смол и полициклич. нафтеновых и ароматич. углеводородов. Исследование растворимости нафтенов и ароматич. углеводородов, выделенных из БН и СН в А и метилэтилкетоне (МЭК) и различных смесях их с толуолом (Т) показало, что для сохранения в масле нафтенов и ароматич. углеводородов смеси А и Т не имеет существенного преимущества перед чистым МЭК. Опыты депарафинизации автолового дистиллята туймазинской нефти смесями МЭК-бензол-Т и А-бензол-Т с исследованием состава выделенного гача показали превосходство первой смеси (т-ра плавления гача на 11° выше, содержание ароматич. углеводородов в гаче на 5,4% ниже). Е. Покровская

33837. **Очистка среднего масла жидкофазной гидрогенизации нефтяных остатков. Гофман** (Chemische Reinigung von Sumpfphasemittelöl aus der Hydrierung von Erdölrückständen. Hofmann Paul), Erdöl und Kohle, 1956, **10,** № 4, 222—225 (нем.)

Изучена эффективность очистки среднего масла щелочами, к-тами и отбеливающими землями. Дан перечень идентифицированных фенолов и оснований. Е. Покровская

33838. **Получение белых вазелинов и церезинов с помощью гидроочистки. Ланда, Мостецкий** (O přípravě bílých vaselin a cerosinů rafinační hydrogenací. Landa Stanislav, Mostecký Jiří), Chem. průmysl, 1957, **7,** № 8, 393—397 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Проведены лабор. опыты по очистке вазелинов и церезинов методом гидрирования. Сырьем служи церезины, петролатум и низковязкие парафинисты дистилляты; опыты вели в автоклаве и проточном аппарате при т-рах 300—360° и давл. 30—100 *ат*, в присутствии 10—20% (от веса сырья) катализатора $WS_2$. Показано, что высококачеств. продукты могут быть получены однократным гидрированием при строго установленной т-ре процесса, имеющей значитель

большее значение, чем давление. Даются технологич. показатели процесса. Библ. 60 назв. К. З.

33839. **Радиоактивный прибор для определения поверхности раздела. Рисен** (Audio signal announces interface arrival. Resen F. Lawrence), Oil and Gas J., 1955, 54, № 27, 104—105 (англ.)

Для установления уровня раздела при последовательной перекачке изобутана и газового бензина использован радиоактивный прибор, работающий на принципе измерения плотности потока. Источник излучения и чувствительный элемент закреплены снаружи трубопровода при помощи зажима. В чувствительном элементе находятся два разделенных газовой прослойкой и отличающихся по электронной характеристике проводника. При ионизации газовой прослойки возникает ток, сила которого пропорциональна степени ионизации и, таким образом, интенсивности облучения. Импульс, получаемый от элемента после преобразования и усиления, поступает на регистрирующий прибор и к звуковому сигналу. Приведена принципиальная схема включения чувствительного элемента, а также краткое описание трех методов калибровки прибора. Первый основан на заполнении трубопровода жидкостями постепенно возрастающей плотности, второй — на использовании эталонов и третий — на лабор. измерениях плотности протекающих потоков. Т. Мухина

33840. **Сбор и обработка поступающего из скважин природного газа. Диллон** (Gathering and processing natural gas. Dillon J. M.), Engng J., 1957, 40, № 9, 1265—1269, 1272 (англ.)

Природные газы до поступления к потребителю, как правило, требуют предварительной обработки для удаления примесей и извлечения ценных побочных продуктов. Газ и сопутствующие ему жидкие продукты при помощи коллекторного трубопровода подаются на центральную установку, где сначала отделяются в сепараторах жидкие компоненты, а затем для удаления S-соединений и $CO_2$ обрабатывают газ водн. р-ром моноэтаноламина. Содержащиеся в газе легкие углеводороды: пропан, бутан и газолин отделяются путем экстракции, либо вымораживанием: для удаления воды газ пропускают через слой силикагеля. Из кислых газов после сероочистки выделяется S в качестве побочного продукта. Л. Пашковская

33841. **Жидкий метан. Технические данные. Мерьель** (Le méthane liquide. Données techniques. Mériel Yves), Energies, 1957, № 170, 1—4; № 171, 1—4 (франц.)

Использование жидкого $CH_4$ имеет ряд преимуществ: сокращение объема по сравнению с газом в 610 раз. Он используется вместо бензинов, имеет высокое октановое число (125), его цена близка к цене бензина, но расход меньше (9,9 *л* вместо 15,7 *л*). Для сжижения применяют процесс Линде, при котором расходуется 0,24 *м*³ газа для сжижения 1 *м*³. По процессу Клода расход энергии больше (0,30—0,34 *м*³ на 1 *м*³), но капиталовложения ниже (1750 франков на 1 *м*³ в сутки вместо 3500—3700 франков). Стоимость снижения $CH_4$ может быть различна. В СССР и США $CH_4$ по газопроводам поступает с места добычи в район использования и проблемы транспорта его не существует, но для хранения вблизи от места потребления предпочтительны подземные резервуары с жидким $CH_4$, так как в этом случае занимаемый им объем гораздо меньше. Расход энергии для превращения жидкости в газ составляет 0,06 *квт-ч* на 1 *м*³. Перевозку жидкого $CH_4$ предполагается осуществлять в танкерах типа нефтеналивных, но стоимость их будет в 2—3 раза выше, т. к. уд. в. $CH_4$ примерно в 2 раза меньше уд. веса нефти. Необходимо также соблюдать ряд условий во избежание перехода $CH_4$ в газообразное состояние. Необходимо отметить, что ввиду малой стоимости $CH_4$ каждый отдельный случай его применения надо рассматривать особо. М. Пасманик

33842. **Использование шахтного метана. Левин А. М., Гречуха Г. М.,** Газ. пром-сть, 1957, № 8, 31—34

Обзор работ по дегазации угольных пластов и использованию шахтного метана, добыча которого в странах Западной Европы в 1954 г. составила 400 млн. *м*³, в паровых котлах, на коксохим. и металлургич. з-дах, в качестве моторного топлива, для газоснабжения городов и поселков. Библ. 9 назв. Г. Марголина

33843. **Сжижение природного метана. Барбер, Хаселден** (The liquefaction of naturally occurring methane. Barber N. R., Haselden G. G.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 2, 77—86 (англ.)

Приведены схемы установок различных конструкций для сжижения природного газа и $CH_4$, содержащегося в дренажных рудничных газах. Рассматриваются режим работы и потребление энергии для разных циклов сжижения, а также вопросы, связанные с очисткой газов. Проведено сравнение эксплуатационных расходов для разного типа установок и даны рекомендации по выбору установки для сжижения. Л. Пашковская

33844. **Одоризация газа в системе нефтепромыслового управления Сахалиннефть. Мальцев А. В.,** Газ. пром-сть, 1957, № 8, 21

Краткое сообщение о конструкции сооруженных нефтепромысловым управлением Сахалиннефть одоризационных установок капельного типа и показателях их работы. Г. Марголина

33845. **О конверсии метана при повышенном давлении. Кацобашвили Я. Р., Брун-Цеховой А. Р.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 11, 53—58

Применение давления при конверсии $CH_4$ с водяным паром, являющегося промышленным способом получения $H_2$ и синтез-газа, снижает расходы на компрессию $H_2$ и дает возможность глубже использовать тепло продуктов конверсии. Приведен расчет равновесного состава газа конверсии $CH_4$ с водяным паром, в интервале т-р 527—827° под давл. до 30 *ат* и отношениям пар : газ от 2 : 1 до 8 : 1. Показана целесообразность конверсии $CH_4$ под давлением для снижения эксплуатационных затрат. Библ. 7 назв. Ю. Коган

33846. **Крупные промышленные установки для производства ацетилена по кислородному способу. Бартоломе** (Probleme großtechnischer Anlagen zur Erzeugung von Acetylen nach dem Sauerstoff-Verfahren. Bartholomé E.), Dechema Monogr., 1955, 24, № 283—292, 39—57 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 78037.

33847. **Детонация и детонационная стойкость топлив для двигателей внутреннего сгорания. Рифкин, Уолкатт** (New knock ideas aid engine-fuel studies. Rifkin E. B., Walcutt. C., SAE Journal, 1957, 65, № 7, 30—35 (англ.)

Высказываются соображения о детонации в двигателях, имеющие целью рациональное обоснование взаимосвязи между требованиями двигателя и качеством топлива. Основные положения базируются на анализе периода задержки воспламенения (ПЗВ) топливо-воздушных смесей и максимумов т-ры и давления в двигателе. «Мягко» работающий двигатель сильно повышает детонационную оценку топлива, так как его конструкция обеспечивает высокие т-ру и давление отходящего газа. Детонация зависит от ПЗВ, характеризующегося «химич.» октановым числом (ОЧ) топлива, и от температурных градиентов отходящего газа, зависящих от конструкции «механич.» ОЧ двигателя. Чувствительность топлива к детонации мо-

жет варьировать в широком интервале ОЧ, в зависимости от метода оценки; экспериментально изучена чувствительность к детонации топливо-воздушных смесей и ее зависимость от т-ры, давления и конструкции двигателя. Тетраэтилсвинец проявляет свойства антидетонатора, разлагаясь до т-ры самовоспламенения топлива; скорость его распада зависит только от т-ры, а ПЗВ от т-ры и давления. А. Некрасов

**33848. Детонационная стойкость топлив и требования двигателей к этому параметру. Керли, Терстон** (The knocking behavior of fuels and engines. Kerley R. V., Thurston K. W.), Petrol. Engr, 1956, 28, № 6, C40—C41 (англ.)

Приводятся номограммы, устанавливающие зависимость между результатами определения детонационной стойкости топлив моторным и исследовательским методами и данными оценки детонационной стойкости соответствующих топлив на автодвигателе в дорожных условиях. Показано влияние числа оборотов и опережения зажигания на требования двигателя к детонационной стойкости топлив. Указывается на возможность использования номограмм также для установления влияния других элементов конструкции двигателя и режима работы на требование его к детонационной характеристике топлив. А. Виппер

**33849. Самовоспламенение топлив в бомбе постоянного объема. Эллиот, Херн, Тримбл** (Autoignition of fuels in a costantsvolume bomb. Elliott M. A., Hurn R. W., Trimble H. M.), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1955, Sec. 3, 35, 361—373 (англ.)

В бомбе постоянного объема (300 *мл*) определялись миним. т-ры воспламенения и задержки зажигания (ЗЖ) индивидуальных углеводородов и дизельных топлив с воздухом в интервале т-р 260—274° при давл. 17,5—45,5 *кг/см²*. ЗЖ определялась как время между началом быстрого впрыска горючего и началом подъема давления в бомбе. Влияние соотношения между горючим и окислителем на ЗЖ неодинаково при разных т-рах опыта. При низких т-рах, если это соотношение превышает стехиометрическое, ЗЖ уменьшаются, при высоких т-рах увеличиваются. При т-рах выше 427° с повышением давления ЗЖ уменьшаются. Для ряда горючих при т-рах, близких к миним. т-рам самовоспламенения, с увеличением давления ЗЖ увеличиваются. При некоторых определенных т-рах зависимость ЗЖ от давления отсутствует. Т-ра, отвечающая нулевой зависимости от давления, зависит от структуры молекулы горючего и соотношения между горючим и окислителем. Как правило, с увеличением т-ры ЗЖ уменьшаются. Величина температурной зависимости ЗЖ неодинакова для различных углеводородных структур. ЗЖ углеводородов с разветвленными цепями, по-видимому, менее чувствительны к изменениям т-ры, чем ЗЖ парафинов и нафтенов. При увеличении длины цепи парафинов, олефинов и алкилнафтенов, при введении в нафтеновый углеводород метильной группы и при насыщении олефиновой связи ЗЖ уменьшаются. При увеличении разветвленности цепи ЗЖ возрастают. У изооктана и циклогексана сравнительная легкость воспламенения меняется с т-рой. Влияние структуры молекулы на ЗЖ может существенно изменяться при изменении условий опыта. У триптана и изооктана в узких температурных пределах наблюдается увеличение ЗЖ, при поднятии т-ры. За некоторыми исключениями миним. т-ры самовоспламенения различных горючих могут быть расположены в ряд, который можно составить на основании данных по ЗЖ. Сопоставление ЗЖ, измеренных в бомбе с цетановыми числами (ЦЧ) тех же топлив, показало, что для топлив, в состав которых входят углеводороды различной структуры, ЗЖ не всегда однозначно совпадают с ЦЧ. Так, сопоставляя ЗЖ разных горючих, измеренные при 593°, с ЦЧ этих же горючих можно видеть, что при увеличении ЦЧ ЗЖ уменьшаются. Сопоставление с ЦЧ ЗЖ, измеренных при 315°, показало, что для некоторых дизельных топлив при увеличении ЦЧ увеличивается ЗЖ. Предсказание на основании ЦЧ характеристик самовоспламенения топлив может быть ошибочно в тех случаях, когда условия определения т-ры самовоспламенения заметно отличаются от условий определения ЦЧ в двигателе. Проведенное в бомбе исследование скорости тепловыделения за период времени, предшествующий самовоспламенению, показало, что характер этого тепловыделения весьма неодинаков у разных горючих и, кроме того, зависит от начальной т-ры бомбы. Л. Пашковская

**33850. Обеспечение бездетонационного сгорания топлива в двигателе путем изменения его конструкции. Инок, Чандлер** (Anti-knock rating is improved mechanically. Enoch O., Chandler J. M.), Petrol. Engr, 1956, 28, № 5, C-40, C-43 — C-44, C-47 (англ.)

Рассматривается возможность снижения требований к детонационной стойкости топлива путем изменения конструкции двигателя и условий его работы (установки более позднего зажигания, обогащения топливо-воздушной смеси), а также использования получаемого эффекта для повышения мощности двигателя за счет соответствующего увеличения степени сжатия. А. Виппер

**33851. Испарение топлива и задержка воспламенения при сгорании в дизеле. Эль-Вакил, Майерс, Уехара** (Fuel vaporization and ignition lag in diesel combustion. El. Wakil M. M., Myers P. S., Uyehara O. A.), SAE Trans., 1956, 64, 712—726. Discuss. 726—729 (англ.)

Анализ явлений, имеющих место в двигателе Дизеля (Д) за время периода задержки воспламенения (ПЗВ). Показано, что условия испарения распыленного топлива граничат с условиями испарения отдельной капли и условиями адиабатич. насыщения между периферией и центром впрыска. Приведены расчетные и эксперим. данные для ряда индивидуальных углеводородов, объясняющие механизм испарения и образования горючей смеси для отдельной, не связанной с другими капли и ряда влияющих друг на друга капель. Рассматриваются условия, связанные с замедлением полета отдельной капли, теплопередачей от воздуха к капле и уменьшением массы капли при испарении. Рассматриваются факторы, влияющие на величину т-ры точки росы и на физ. ПЗВ для отдельной капли, т. е. на время, необходимое для образования вокруг капли стехиометрич. смеси паров горючего с воздухом, нагретой до т-ры самовоспламенения. Указывается, что при испарении взаимовлияющих друг на друга капель устанавливается термодинамич. равновесие или иначе условия адиабатич. насыщения (АН). Показано влияние давления, начальной т-ры воздуха и горючего и степени летучести топлива на т-ру АН. Сопоставляются расчетные и эксперим. данные для бомбы и Д. Приведены данные, показывающие длительность физ. и хим. ПЗВ. Основные выводы. 1. Условия АН очень быстро достигаются в ядре впрыска. При увеличении расстояния от центра впрыска состав топливо-воздушной смеси становится беднее, а т-ра смеси соответственно более высокой и АН достигается медленнее. 2. Для горючих, имеющих разную вязкость и летучесть, скорость достижения условий АН на разных расстояних от ядра впрыска неодинакова. 3. В условиях АН нелетучие горючие по сравнению с летучими имеют разные или лучшие условия для образования смеси, обладающей нужным для самовоспламенения и быстрого сгорания соотношением т-ры и состава смеси. 4. Поглощение

тепла летучими горючими по сравнению с нелетучими идет не так быстро, как можно предвидеть по разнице в их летучести. 5. Физ. ПЗВ является существенной частью общего ПЗВ; он может быть таким же или большим, чем хим. ПЗВ. 6. Продолжительность впрыска имеет существенное значение для работы Д. 7. Хотя для разных горючих имеются некоторые различия в отношении теплоприхода и характера распада струи, основная разница между горючими с разными цетановыми характеристиками заключается в неодинаковом характере выделения хим. энергии на ранних стадиях р-ции. 8. Для одного и того же топлива хим. и физ. ПЗВ и работающем Д меньше, чем в бомбе, даже в том случае, когда рабочая т-ра бомбы выше, чем в Д. В дискуссии рассматривается влияние присадок, явления крекинга и др. Л. Пашковская

33852. **О ракетных топливах. Хикита** (Hikita Tsutomu), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 7, 329—332 (японск.)

33853. **Применение боранов в ракетных топливах. Эделстейн** (The revolution in rocket fuels. Edelstein Harold M.), Mag. Wall Str. and Business Analyst, 1957, **100**, № 6, 350—352, 372—374 (англ.)

Рассматриваются возможность применения боранов и преимущества их перед углеводородными топливами. Бораны легче углеводородов, сгорают с гораздо большей скоростью и замерзают при более низких т-рах. При использовании их в качестве добавок к топливу JP-4 можно увеличить тягу ВРД на 40%. Теплотворность боранов на 50% выше теплотворности топлива JP-4. При разработке новых высокоэффективных топлив для ЖРД возникает проблема создания не только горючего с высокой теплотворностью, но и соответствующего окислителя; перспективными являются окислители, содержащие F и Cl. Сообщается, что произ-во боранов организовано на опытных установках, и называются фирмы, занимающиеся работами по боранам. И. Рожков

33854. **Влияние соединений бора на процесс сгорания. Хьюз, Фей, Сабо, Тьюпа** (Effect of boron compounds on combustion processes. Hughes E. C., Fay P. C., Szabo L. S., Tupa R. C.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 10, 1858—1862 (англ.)

Показано, что добавление к бензину 0,004% летучего, растворимого в бензине соединения бора (СБ) на 25—50% предотвращает преждевременное воспламенение рабочей смеси в двигателе. На основании анализа газов, отобранных перед воспламенением рабочей смеси, высказано предположение, что указанный эффект связан с уменьшением кол-ва соединений с карбонильной группой, образующихся в предпламенный период. СБ способствует уменьшению образования отложений на выхлопных клапанах и головке поршня на 20—40%. Показано также, что добавка СБ к бензину приводит к повышению т-ры, при которой отложения вызывают преждевременное воспламенение. Содержание С в составе отложений на головке цилиндра при работе двигателя на бензине, содержащем и не содержащем СБ, остается одинаковым. А. Виппер

33855. **Наблюдения о нарушениях нормальной реакции в зарядах твердого ракетного топлива. Грин** (Observations on the irregular reaction of solid propellant charges. Green Leon, Jr), Jet Propuls., 1956, 26, № 8, 655—659; Amer. Rocket Soc. (Preprints), 1955, № 260, 18 pp. (англ.)

Понимание термина «нестабильное горение», касающегося нарушений нормальной р-ции в ракетных двигателях, работающих на твердом топливе, различно у конструкторов реактивных двигателей и исследователей-теоретиков. Подтверждается, что ВЧ-колебания давления определенной амплитуды могут иметь место во внутренних полостях заряда во время внешне «стабильной» работы двигателя. Автор предлагает механизм процесса, качественно объясняющий, как колебания газовой фазы могут вызвать повышенные скорости разложения твердой фазы. Скорость горения топлива согласно ур-нию Аррениуса является функцией т-ры поверхности с учетом времени задержки р-ции. Нелинейное увеличение средней скорости горения может быть вызвано рядом причин. 1. Граничный слой, контролирующий скорость теплообмена между горячим потоком и более твердой поверхностью, может на мгновение утончиться при увеличении параллельной скорости, сопутствующей прохождению поперечной волны. 2. Если мгновенная скорость локальной теплопередачи сразу увеличивается, т-ра поверхности на мгновение $t$ возрастает, а это вызывает последующее увеличение скорости разложения топлива в последующий момент $t + \tau$. 3. Увеличенный поток газа от отступающей поверхности увеличивает пограничный слой, снижает скорость теплопередачи, способствуя эндотермич. фазовому обмену, охлаждающему поверхность, и таким образом опять стимулирует увеличение потока тепла в последующий момент. Таким образом, если период параллельной скорости (или теплопередачи) и время задержки р-ции разложения правильно связаны между собой, периодич. изменения т-ры поверхности могут поддерживаться за счет локальных «избытков» тепла, передающегося поверхности, при прохождении (на данном участке) максим. амплитуды скорости, вызывающей местный «избыток» выделяющегося газа, сгорающего в течение следующей максим. амплитуды давления. Хотя средняя т-ра поверхности не обязательно меняется, нелинейная природа зависимости аррениусовской скорости может вызвать увеличение средней скорости горения. Движение акустич. волны поддерживается р-цией горения в газовой фазе независимо от р-ции разложения твердой фазы. Только в том случае, когда время задержки р-ции в твердой фазе и частота акустич. колебаний должным образом совпадают, могут создаться «резонансные» условия и получается увеличение средней скорости горения. Л. Пашковская

33856. **К вопросу определения структурно-группового состава масел. Сидляронок Ф. Г., Жердева Л. Г., Потанина В. А.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 12, 22—31

Сопоставлены результаты и дан критич. анализ определения структурно-группового состава, рассчитанного наиболее распространенными методами, для масел и фракций полициклич. ароматич. соединений, выделенных при адсорбционном разделении экстрактов, полученных при селективной очистке остаточного сырья. В качестве эталонного метода для сравнения был принят метод каталитич. гидрирования по Флюгтеру — Ватерману и Ван-Вестену. Показано, что при расчете структурно-группового состава моторных масел наряду с последним методом с одинаковым успехом могут быть использованы прямой метод Ван-Неса и Ван-Вестена, метод Флюгтера и Ватермана без гидрирования и $n$-$d$-$M$. Метод Динсли и Карлтона дает более близкое к результатам, полученным по эталонному методу содержание ароматич. колец, чем другие методы. Р. Ошер

33857. **Зависимость физико-химических и эксплуатационных свойств смазочных масел от углеводородного состава и приемистость их к присадкам. Кулиев А. М., Кулиев Р. Ш., Алиев М. И.** В сб.: Хим. состав и эксплуатац. свойства смазочных масел, М., Гостоптехиздат, 1957, 24—46

Исследован углеводородный состав узких масляных

фракций и товарных масел из бакинских нефтей и показано, что физ.-хим. и эксплуатационные свойства масел зависят от их углеводородного и структурного состава. Нафтено-парафиновые углеводороды (НПУ), выделенные из различных нефтей, близки по свойствам; они имеют низкую стабильность против окисления, но хорошие вязкостно-температурные свойства. Ароматич. углеводороды (АУ) масляных фракций нефтей различны по природе и оказывают на качество смазочных масел большее влияние, чем НПУ. Смолы и АУ парализуют действие депрессатора АзНИИ и присадки азнии-циатим-1, а также антиокислителей. НПУ имеют хорошую приёмистость к депрессаторам и антиокислительным присадкам. Г. Марголина

**33858. Назначение, преимущества и свойства универсальных моторных масел. Грофф** (Utilité, caractéristiques et désignation des huiles moteurs dites «multigrad». Groff Jean), J. Soc. ingrs automob., 1956, **29**, № 2, 57—66, № 5, 206—208 (франц.)

Рассматриваются принципы классификации универсальных (всесезонных) масел (УМ) типа SAE 10 *w*/30 и др. Приводится характеристика вязкостных присадок паратон, акрилоид 150, акрилоид 710 и сантодекс, применяемых для загущения основы УМ, причем отмечается, что в процессе эксплуатации свойства УМ изменяются в результате деполимеризации вязкостной присадки; это может привести к снижению эффективности содержащейся в масле моющей присадки. В дискуссии обсуждаются вопросы применения УМ: влияние разжижения УМ топливом на работу двигателя, возможность оценки степени старения УМ и проч. Библ. 34 назв. А. Виппер

**33859. Влияние содержания кислорода в атмосфере на смазку шарикоподшипников, работающих при высокой температуре. Немет, Андерсон** (Effect of oxygen concentration in atmosphere on oil lubrication of high-temperature ball bearings. Nemeth Z. N., Anderson W. J.), Lubricat. Engng, 1956, **12**, № 5, 327—330 (англ.)

Приведены результаты исследования работы шарикоподшипников (*d* 20 *мм*) на турбинном масле в условиях т-р 290—455° при 2500 об/мин. Опыты проводились в атмосфере с различным содержанием кислорода (0—21%), причем подача масла к подшипникам изменялась в пределах 0,09—0,45 *г/мин*. Установлена возможность обеспечения работы подшипников при т-рах до 455°, если подача масла превышает критич. величину, равную кол-ву масла, расходуемого в результате испарения, термич. разложения и окисления. А. Виппер

**33860. Некоторые вопросы смазки авиационных газовых турбин. Дейвид, Хьюз, Рис** (Some lubrication problems of aviation gas turbines. David V. W., Hughes J. R., Reece D.), J. Inst. Petrol., 1956, **42**, № 395, 330—335. Discuss., 335—336 (англ.)

Рассматриваются требования к маслам для авиационных газовых турбин. Показано, что при увеличении скорости вращения вала газотурбинного двигателя прочность пленки, образуемой синтетич. маслами, а также синтетич. и минер. маслами с противозадирными присадками, снижается. Прокачиваемость синтетич. и минер. масел при низких т-рах и сопротивление проворачиванию вала в период запуска определяются главным образом вязкостью указанных масел. Поэтому, несмотря на сравнительно высокую т-ру застывания минер. масел, можно применять их даже при т-рах порядка —30°, а при более низких т-рах (—50°) следует пользоваться синтетич. маслами. А. Виппер

**33861. Циркуляционные масла. Мак-Кьюэн, Кларк, Унтман, Страусс, Кайт** (Circulating oils. McKeown J. S., Clark M. S., Weetman B., Strauss K., Kite W. H.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1956, **19**, № 10, 55—56, 58—60, 62 (англ.)

Рассматриваются условия работы масел, применяемых в циркуляционных системах смазки: турбинных, автомобильных, индустриальных масел и др.; сформулированы требования к этим маслам. Перечислены типы применяемых присадок и кратко описан механизм их действия. А. Виппер

**33862. Присадки к нефтепродуктам. Часть II. Рэдулеску** (Aditivii pentru produsele petrolifere (II). Rădulescu G. A.), Petrol. şi gaze, 1955, 6, № 8, 384—388 (рум.; рез. русск.)

Часть I см. РЖХим, 1957, 31955.

**33863. Применение двусернистого молибдена в металлообрабатывающей промышленности. Джост** (Applications of molybdenum disulphide in the iron and steel industry. Jost H. P.), Iron and Coal Trades Rev., 1956, **173**, № 4615, 1063—1075 (англ.)

Приводятся данные о произ-ве $MoS_2$ (**I**), его свойствах, структуре и применении в качестве смазочного материала. Указывается, что эффективность **I** зависит от его чистоты, степени помола и способа употребления. Для получения ощутимого эффекта необходимо применять 99,3%-ный или еще более чистый **I** с частицами размером $\leqslant 150$ μ. Описываются различные способы нанесения **I** на трущиеся поверхности. А. Виппер

**33864. Применение коллоидного графита в качестве смазочного материала. Новотный** (Die Kolloidgraphit-Schmierung. Novotny K.), Fertigungstechnik, 1957, **7**, № 1, 28—30 (нем.)

Указывается на целесообразность использования колл. графита в качестве смазочного материала не только в период приработки трущихся деталей различных машин, но и при эксплуатации этих машин для повышения надежности работы. Обсуждается возможность применения колл. графита для смазки высокооборотных механизмов. Показано, что добавка 0,2—2% графита к маслу приводит к уменьшению трения на 20—30% и позволяет уменьшить подачу масла к трущимся деталям на 50%. А. Виппер

**33865. Влияние ядерной реакции на смазочные материалы. Кинг, Райс** (The effects of nuclear radiation on lubricants. King J. A., Rice W. L. R.), Lubricat. Engng, 1957, **13**, № 5, 279—283 (англ.)

Изучалось влияние гамма-излучения при т-ре окружающего воздуха на стандартные смазочные материалы различных типов: консистентные смазки, машинные масла и гидравлич. жидкости на основе нефтяных и синтетич. продуктов. Интенсивность облучения составляла $1 \times 10^6$ рентген, доза радиации ~1 × 10[illegible] рентген. Установлено, что облучение оказывает влияние на структуру и стойкость к окислению консистентных смазок и изменяет вязкость и окислительно-коррозионные характеристики машинных масел и гидравлич. жидкостей, напр., жидкость на основе хлорфенилсиликона затвердела после облучения. Стойкость к радиации не является характерной для какого-либо определенного класса смазок — в каждом классе встречались устойчивые и неустойчивые представители. Полученные данные являются ориентировочными. Л. Пашковская

**33866. Точность показаний самопишущего газового калориметра Кутлер — Хаммера при работе с газами высокой теплотворной способности. Эйсман, Поттер** (Accuracy of the Cutler — Hammer recording gas calorimeter when used with gases of high heating value. Eiseman John H., Potter Elwin A.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 58, № 4, 213—2[illegible] (англ.)

Определялась точность данных, получаемых на самопишущем газовом калориметре Кутлер — Хаммера при определении теплотворной способности высококалорийных газов. Показано, что при тщательном соблюдении соответствующих условий работы и калибровки точность показаний калориметра составляет 0,25%.
Л. Пашковская

33867. **Новый хроматографический экспресс-метод определения битуминозных веществ в УФ-свете.** Кындя (O nouă metodă cromatografică rapida pentru analiza substantelor bituminoase în lumiă ultravioletă. Cîndea C.), Rev. minelor, 1957, 8, № 9, 416—418 (рум.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Описан метод быстрого определения битуминозных в-в в гудронах, горных породах и проч., даже при незначительном их содержании.
А. Нагаткина

33868. **Определение содержания непредельных углеводородов в сыром бензоле и бензольных фракциях.** **Файнгольд С. Г.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 12, 1425—1426

Определение содержания непредельных углеводородов в сыром бензоле или в смеси фракций с превалирующим содержанием бензола производится путем обработки 92—92,5% $H_2SO_4$ с последующей отгонкой бензола. Разработанный метод прост, дает хорошую воспроизводимость результатов, согласующихся с результатами, получаемыми по методу с полухлористой серой; продолжительность анализа 50—60 мин.
А. Нагаткина

33869. **Определение железа в отработанном смазочном масле.** **Мандрыка Н. В., Калуцкая Н. П.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 12, 1430

Разработана методика быстрого и точного определения Fe в отработанном масле, состоящая в экстрагировании Fe из бензинового р-ра масла разб. HCl (1 : 1). Приводятся описание методики и получаемые результаты.
А. Нагаткина

33870. **Поведение бедных маслом парафинов и масел при термическом капиллярном анализе.** **Лауэр** (Das Verhalten ölarmer Paraffine und Öle bei der Thermischen Kapillaranalyse. Lauer F. J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 3, 140—142 (нем.; рез. англ. франц., исп.)

Исследовалось влияние жидких продуктов в твердом парафине, а также природа последнего на часовую высоту подъема (ВП) при термич. капиллярном анализе. При разбавлении парафина, содержащего менее 1% масла, бензином ВП постепенно возрастает и при 70% содержании бензина достигает 16,08 *см* (для парафина 13,45 *см*). При дальнейшем разбавлении бензином ВП снижается, до 5,48 *см* для бензина. По мнению автора, наличие максимума в ВП свидетельствует о крекинге парафина в условиях анализа. При добавлении 5% парафинового масла, петр. эфира, вазелина ВП парафина изменяется незначительно. При увеличении т-ры с 80 до 110° ВП повышается. На значение ВП существенное влияние оказывает молекулярная структура парафина. Сопоставление значений ВП с т-рой затвердевания (ТЗ), вязкостью (ν), произведением ТЗ на ν парафинов, а также с содержанием в них масла (до 1%) показало, что ВП парафина обратно пропорционально произведению ТЗ на ν. Содержание масла до 1,0% на ВП парафина не оказывает влияния. Приведенные данные по значениям ВП для различных растительных и минер. масел в атмосфере воздуха и $CO_2$ позволяют судить о термич. стабильности их молекул, что дает возможность быстро определять степень старения технич. масел на практике.
Б. А. Энглин

33871. **Основы методики определения влияния смазочных материалов на заедание поршней в двухтактных двигателях.** **Дайсон** (Mise au point d'une méthode d'essai permettant de déterminer l'influence des lubrifiants sur le grippage des pistons dans les moteurs 2 temps à essence. Dyson A.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, 11, № 11, 1489—1495 (франц.; рез. англ., исп.)

Разработана методика, позволяющая оценить влияние качества масла на заедание поршня в цилиндре двухтактного двигателя. Для лучшей воспроизводимости результатов испытаний рекомендуется прекращать опыт до того, как наступит заедание поршня и судить о результате испытания по т-ре, при которой снижение числа оборотов коленчатого вала (в результате повышенного трения поршня о стенки цилиндра) достигает определенной величины. Показано, что эта т-ра, как правило, всего на 5—10° ниже т-ры, при которой наступает заедание поршня.
А. Виппер

33872. **Основы метода эксплуатационной оценки смазочных материалов для сверхвысоких давлений, предназначенных для гипоидных передач.** **Тьери, Дюко, Сусленский** (Contribution à une méthode d'essai de lubrifiants extrême — pression à l'aide de ponts hypoides français. Thiery J., Ducos R., Suslenschi F.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, 11, № 6, 849—859 (франц.)

Изложены результаты исследований, имевших целью разработку методики оценки противоизносных свойств смазочных масел, в эксплуатационных условиях. Установлено, что измерение т-ры масла при испытании, используемой в качестве критерия оценки противоизносных свойств, позволяет более легко дифференцировать различные по качеству масла, чем оценка состояния поверхности трущихся деталей гипоидной передачи после испытания.
А. Виппер

33873. **Доклад о работе в области изоляционных масел постоянного подкомитета технического комитета № 10 международной электротехнической комиссии.**— (Rapport sur les travaux du sous-comité permanent du comité d'études № 10: huiles isolantes. Publ. Internat. Electrotechn. Commiss., 1955, № 74, 13 p., ill.) (франц., англ.)

Доклад посвящен разработке единой методики оценки стабильности изоляционных масел. Приведены краткие данные о полученных результатах, а также описание прибора для определения стабильности и принятой подкомитетом методики. Сущность последней заключается в том, что 25 *г* масла, через которое пропускается кислород со скоростью 1 *л* в час в течение 164 час., выдерживается при 100° в присутствии катализатора (медная проволока), после чего определяется кислотное число масла и содержание в нем осадка. Методика предназначается для оценки качества свежих масел без присадок.
А. Виппер

---

33874 К. **Приборы для измерения количества жидких нефтепродуктов и техника их поверки.** **Павловский А. Н.** М. Стандартгиз, 1957, 148 стр., илл., 6 р.

33875 К. **Сокращение потерь нефтепродуктов с промышленными сточными водами нефтеперерабатывающих заводов.** **Дадашев Х. К., Григорян Э. В., Агамирова С. И.** Баку, Азнефтеиздат, 1957, 138 стр., илл., 3 р. 10 коп.

33876 К. **Технология и механизация производства нефтебитумов.** **Гусейнов Д. А., Фарамазов С. А.**, Баку, Азнефтеиздат, 1957, 186 стр., илл. 7 р. 40 к.

---

33877 Д. **Извлечение углеводородов $C_2$ и $C_3$ из промышленных и природных газов методом непрерывной адсорбции.** **Георгиев Ц. О.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957

---

33878 С. **Нефтепродукты. Технические условия на топлива для двигателей, работающих по циклу Отто,**

**бензин для технических целей и осветительный керосин** (Mineralöle. Qualitätsrichtlinien für flüssige Treibstoffe für Ottomotoren, für Benzin für technische Zwecke und für Leuchtpetrol). Швейц. стандарт 81161, 1956 (нем., франц.)

33879 С. **Бензины — растворители** (Technické benziny). Чехосл. стандарт 656540, 1956 (чешск.)

33880 С. **Масло машинное D-14** (Motorový olej D 14). Чехосл. стандарт 656648, 1957 (чешск.)

33881 С. **Нефть и нефтепродукты. Определение цвета по Сейболту очищенных нефтепродуктов** (Pétroles et dérivés. Détermination de la couleur saybolt des produits pétroliers raffinés. Франц. стандарт M 07—003, 1956 (франц.)

33882 С. **Испытание жидких топлив. Определение бромного числа** (Prüfung flüssiger Brennstoffe. Bestimmung der Bromzahl). Стандарт ФРГ 51774, 1957 (нем.)

33883 С. **Определение фактических смол в моторных топливах** (Gommes actuelles). Бельг. стандарт 52074, 1956 (франц., флам.)

33884 С. **Масла смазочные. Потенциометрический метод определения кислотного числа** (Čislo kyselosti potenciometricky). Чехосл. стандарт 656233, 1956 (чешск.)

---

33885. П. **Нефтяной резервуар с отстоем для воды.** **Хенигман** (Oil tank water drainer. Henigman Frank). Канадск. пат. 514748, 19.07.55

Комбинация резервуара для хранения жидкости с уд. в. <1 с установкой для отстоя воды состоит: из отстойника (О), имеющего верхнюю стенку, расположенную ниже уровня дна хранилища; первого трубопровода ($T_1$), нижний конец которого соединен с О значительно выше дна О и ниже верха его, и верхний конец, связанный с хранилищем, примыкающий к его дну; второго трубопровода ($T_2$) со смотровым стеклом, один конец которого соединен с верхом О, и противоположный конец, открывающийся в хранилище над верхним концом $T_1$; спускного трубопровода (СТ), имеющего конец для впуска, расположенный внутри О, и отверстие, примыкающее ко дну О и значительно ниже уровня нижнего конца $T_1$; отстойник закрыт и открывается лишь для упомянутых трубопроводов; СТ выходит из О и самая верхняя часть его смежна с уровнем дна хранилища; имеется устройство для выключения тока жидкости через СТ; вода, содержащаяся в хранилище, спускается под собственной тяжестью через $T_1$ и заполняет нижнюю часть О, остальная часть которого заполняется другой жидкостью из хранилища; эта жидкость затем вытесняется из О в хранилище через $T_2$ по мере заполнения О водой; регулирующее приспособление открывается для вывода воды из О.

Г. Ф. Марголина

33886 П. **Приспособление для электростатического обезвоживания и обессоливания нефтей.** **Граве** (Verfahren und Vorrichtung zur elektrostatischen Entwässerung und Entsalzung von Erdölen. Grave Georg) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 947414, 16.08.56

Предложен способ электростатич. обезвоживания и обессоливания нефтей в электростатич. поле высокого напряжения с помощью противополюсных электродов локально вводимой вниз водно-нефтяной смеси. Отделяемые, поступающие вниз массы воды непосредственно тормозятся, при этом образующийся над тормозным слоем эмульсионный слой сам по себе может разделиться и затем отводится. Удаляемые сверху массы очищ. масла также непосредственно тормозятся и при этом отфильтровываются. Приспособление для электростатич. обезвоживания по данному способу состоит в том, что в нижней части пространства для электростатич. обработки ниже ввода эмульсии распределен тормозной слой (ТС). Другой слой (предпочтительно из мелкораздробленного гравия) размещен над электростатич. полем. Сверху ТС устанавливают желоба или воронки с отводами для удаления эмульсионного слоя. Приведены схема и подробное описание дегидратора.

Б. Энглин

33887 П. **Устройство для непрерывной дистилляции тяжелых, высоковязких жидкостей.** **Курланд, Гроскинский, Ютнер** (Vorrichtung zur kontinuierlichen Destillation schwerer hochviskoser Flüssigkeiten. Curland Erich, Grosskinsky Otto, Jüttner Bernhard [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 950397, 11.10.56

Устройство для непрерывной дистилляции высоковязких жидкостей в колонне, состоящей из двух труб, концентрически вставленных друг в друга, в которых жидкость под вакуумом может дистиллироваться от внутренней поверхности внешней трубы к внешней поверхности внутренней трубы. На поверхности дистилляции имеются винтообразные канавки, выполненные в виде многоходовых нарезок и представляющие замкнутые параллельные круги, соединенные между собою противоположными, вертикальными разрезами. Между охлаждающей трубой и поверхностью дистилляции устанавливаются конич. или аналогичные вставки. Поверхности, снабженные канавками, в виде заменяемых труб вставлены в кожух. Расстояние между охлаждающей трубой и поверхностью дистилляции составляет максимум 60 *мм*. Труба для удаления остатка снабжена обогревом. Эта аппаратура пригодна для дистилляции нормальных остаточных масел, а также для продуктов, содержащих большой высокомолекулярный остаток (~45% с мол. в. 1750). Пример: совершенно черный смолистый продукт, имеющий вязкость 200° Э при 30° и т. пл. 16° дает при 450° и давл. 1 *мм* рт. ст. 83% дистиллята и 13% остатка. Приведены схема и описание устройства.

Б. Энглин

33888. П. **Реформинг бензинов.** **Морель, Гроссе** (Verfahren zur Umformung von Benzinen. Morell Jacque Carus, Grosse Aristid von) [Universal Oil Product Co.]. Пат. ФРГ 936885, 22.12.55

Предлагается способ реформинга бензинов или бензиновых фракций, содержащих парафины и нафтены в паровой фазе при 500—600° и атмосферном или несколько повышенном давлении с катализаторами, которые состоят из огнеупорных носителей, в частности $Al_2O_3$, и окисей металлов 6 группы, в частности $Cr_2O_3$, отличающийся тем, что применяется прокаленный гранулированный и формованный катализатор, состоящий из указанного носителя с 10 вес. % окислов элементов левой части 6 группы периодической системы. При получении катализатора последние мокрым способом наносятся на огнеупорный носитель ($Al_2O_3$ или MgO), предварительно активированный и предпочтительно полученный из гидратов окисей или карбонатов Al и Mg осаждением и последующим прокаливанием в присутствии газов. Пары бензина подвергаются воздействию катализаторов менее 20 лет.

Б. Энглин

33889 П. **Процесс переработки углеводородов и катализатор для этого процесса.** **Хензель, Зиглар** (Hydrocarbon conversion process and catalyst therefor. Haensel Vladimir, Ziglar John W.) [Universal oil products Co.]. Пат. США 2759897, 21.08.56

Патент предусматривает условия переработки углеводородов, в частности каталитический реформинг бензина, в присутствии Pt-катализатора, получаемого: а) путем смешения р-ра соединения Pt (I) с $Al_2O_3$ (II); б) путем смешения $NH_4OH$ и I с прокаленным II и р-ром, содержащим галоид (III); в) путем смешения III и II. Состав прокаливают при 540—760° и затем смешивают с I; г) путем смешения II с I и $NH_4OH$;

д) путем осаждения II из $AlCl_3$ отмывки $Cl^-$ до содержания его менее 0,1% и добавления **III.** Во всех случаях I добавляют в таком кол-ве, чтобы готовый катализатор содержал 0,01 — 10 вес. % Pt, а при добавлении III 0,1—8 вес. % галоида от веса **II** (в пересчете на сухое в-во) (для F 0,1—3%, для Cl 0,2—5%). Подготовленный состав прокаливают при 370—590° в увлажненном воздухе (0,01578 *кг* $H_2O$ на 1 *кг* сухого воздуха).

М. Пасманик

33890 П. **Способ конверсии углеводородов. Анхорн, Стюарт, Морроу** (Hydrocarbon conversion process. Anhorn Victor J., Stewart Meredith M., Morrow Wallace E.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2758958, 14.08.56

Способ гидроформинга лигроина при т-ре 455—510° (425—595°), под давлением $H_2$ 7—70 *кг/см²* и конц-ии $H_2$ 17,8—178 *нМ³* на 100 *л* сырья. Катализатором служит $MoO_3$ на активированной $Al_2O_3$. Для повышения активности катализатора его предварительно нитруют, так чтобы $\geqslant$ 25% Мо находилось в виде нитрида; это осуществляется путем контактирования катализатора в течение 1—5 час. с парами нитрующего агента (напр., $NH_3$) при 370° (480—540°). Такая обработка катализатора обеспечивает значительное улучшение октанового числа получаемого бензина: 96,2 вместо 91,5.

М. Пасманик

33891 П. **Способ регенерации катализаторов. Шульц** (Verfahren zur Regenerierung von Katalysatoren. Schulze Walter Adolph) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. ФРГ 940848, 29.03.56

Регенерация катализатора (К), применяемого при каталитич. крекинге, реформинге и обессеривании углеводородного сырья, состоит в удалении углеродистых и других горючих отложений с поверхности К. Предварительно К обрабатывается перегретым паром с т-рой 440—550° для удаления летучих углеводородных продуктов, затем через реактор пропускают смесь перегретого пара и воздуха (с содержанием $O_2 \leqslant 10\%$) при т-ре 440—550° до воспламенения горючих отложений, после чего прекращают подвод горячего воздуха и перегретого пара и начинают циркуляцию газов регенерации через реактор и холодильник с помощью газодувки. Необходимый для выжигания отложений на К воздух подается в поток циркулирующих газов в кол-ве, обеспечивающем поддержание конц-ии $O_2$ в смеси, поступающей в реактор, от 2 до 10%. Т-ра газового потока на входе в реактор поддерживается на уровне 440—500°, а в слое К 670—720°. Часть газов регенерации выводится из системы для поддержания постоянного объема и давления циркулирующих газов. По мере затухания р-ции горения охлаждение циркулирующих газов уменьшают. Для очистки К от окислов С прекращают циркуляцию и пропускают через К воздух, нагретый до 440—500°. Дополнительная очистка К производится продувкой перегретым паром с т-рой 440—550° (удаление $O_2$ и следов окислов С). Описаны режимы регенерации К обессеривания и реформинга, приведена схема.

Е. Соколова

33892 П. **Приготовление носителей и катализаторов реформинга. Гутцейт** (Catalyst supports and process for preparing the same. Gutzeit Carlos L.) [Socony Mobil Oil., Co, Inc.]. Пат. США 2735801, 21.02.56

Приготовления Cr-катализатора для реформинга лигроина на носителе с мол. соотношением $SiO_2 : Al_2O_3$, равным от 10 : 90 до 30 : 70. Носитель получают совместным осаждением гидроокисей Si и Al при pH 9,5—11,5. Смесь выдерживают 4—24 часа, промывают водой, сушат и прокаливают. Пример. К 14 *л* воды при перемешивании добавляют последовательно 1014 *мл* 5,3 *М* р-ра $NaAlO_2$ (по отношению к NaOH 6,9 *М*), 102,5 *мл* р-ра $Na_2SiO_3$ с конц-ией по отношению к $SiO_2$ 4,29 *М* и к NaOH 6,44 *М* и 1100 *мл* 6 н $HNO_3$, pH смеси 9,6. Осадок через 24 часа промывают водой и для удаления оснований 0,1 *М* р-ром $Al(NO_3)_3$, сушат при 80—85° и прокаливают 2 часа при 600°. Соотношение $SiO_2 : Al_2O_3 = 14 : 86$, уд. поверхность 274 *м²/г*. Для приготовления катализатора полученный носитель с помолом ~60 меш с добавкой 10% гидрированного растительного масла формуют в таблетки и прокаливают 4 часа при 600°. Затем пропитывают ~4*М* р-ром хромовой к-ты, взятой в кол-ве ~ 50% от объема носителя и прокаливают 2 часа при 600°. Пропитка р-ром $KNO_2$ (если требуется) проводится повторно. Реформинг проводят при 480—565° и давлении до 4,5 *ат*.

М. Павловский

33893 П. **Процесс и аппарат для переработки жидких углеводородов. Уэш** (Liquid hydrocarbon conversion method and apparatus. Wesh Anthony J.), [Socony Mobil Oil Co.]. Пат. США 2732331, 24.01.56

Процесс переработки жидких высококипящих углеводородов (У) в более низкокипящие контактированием У в вертикально удлиненном реакторе (Р) с компактным толстым слоем гранулированного материала (ГМ), инертного или катализатора. Горячий ГМ поступает в верх Р, образуя там сплошной слой, спускается, обходя при этом в верхней части Р свободное газовое пространство (СП), образует в нижней части Р сплошной слой (НС) и выводится снизу Р. Вокруг и сверху СП при помощи вертикальных цилиндрич. или конич. перегородок (ВП) устроено несколько концентрич. проходов (КП) для ГМ, нижние концы ВП повышаются по мере приближения к центру и, за исключением ВП, ближайшей к стенке Р, эти концы загнуты по направлению периферии Р, так что ГМ на выходе из КП сдирает кокс с выступающей нижней части внешней ВП данного КП. Благодаря большей ширине периферийного КП по сравнению с другими КП и ограничению прохода ГМ через эти другие КП при помощи, напр., сужения КП на их нижних концах вследствие разной конусности соседних ВП или загиба нижних концов ВП, или установки на входах в КП перегородок с отверстиями (которые могут регулироваться), большая часть потока ГМ проходит в виде сплошной массы через периферийный КП, а под остальными КП образуется СП (напр., в виде конуса), ограниченное снизу верхом НС, через которое падает в виде дождя ГМ, прошедший внутренние КП. В СП под центральным КП установлено сопло, через которое распыляются У, преимущественно конусом распыления вниз. Под СП может быть установлена наклонная к центру перегородка, напр. конусная, с центральным отверстием, под которым могут быть установлены отдельные боковые перегородки, напр. в виде воронок, направляющие поток ГМ из верхной части Р в центральную часть НС, при этом верх НС может ограничиваться отдельными вертикальноцилиндрич. перегородками, опускающимися все ниже по мере удаления от центра и так, что угол между направлением их нижних концов и горизонталью больше угла покоя ГМ. Дополнительно к У в Р могут вводиться для конверсии и углеводородные пары, напр. в пространство между верхом СП и указанной наклонной перегородкой. Пары продуктов конверсии выводятся из Р, преимущественно снизу.

А. Равикович

33894 П. **Метод непрерывного превращения углеводородов и регенерации псевдоожиженного катализатора. Кит** (Verfahren zur kontinuierlichen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und zur Regenerierung des dabei verwendeten, fluidisierten Katalysators. Keith Percival Cleveland) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. ФРГ 965796, 19.06.57

Метод непрерывного превращения углеводородов (тяжелых высокосернистых смолистых нефтяных масел) в бензин, газойль и т. п. и регенерации применяемого в процессе псевдоожиженного катализатора (К) (боксит) в реакторе и регенераторе поддерживается давл. 11—55 *ат* (предпочтительно 18—45 *ат*); углистые отложения на К удаляются обработкой при 870—1370°, предпочтительно при 930—1100°, регенерирующим газом, состоящим из $O_2$ (степень чистоты не менее 90 об. %) и пара, взятых в мол. отношении 1 : 1,5—1 : 5, предпочтительно 1 : 2—1 : 3. Образующаяся при регенерации газовая смесь поступает в реактор и используется для превращения углеводородов при парц. давлении $H_2$ от 2,4—13,6 *ат*, предпочтительно 5,25—10,5 *ат*, при т-ре 450—600°, предпочтительно 480—565°; при этом регенерированный К переносится газом из регенератора в реактор, а из него затем вновь возвращается в регенератор. Г. Марголина

**33895 П. Переработка углеводородных жидкостей при кратковременном контактировании с твердыми телами.** Браун (Short-time contacting of fluids with solids in hydrocarbon conversion. Brown James W.) [Esso Research and Engineerinr Co.]. Пат. США 2759880, 21.08.56

Тяжелые углеводородные остатки крекируют, смешивая их с горячими частицами кокса (ЧК) размером 35—325 меш, подогревающих остатки до т-ры крекирования, и смесь (С) пропускают со скоростью 1,5—12 *м/сек* вертикально снизу вверх по узкому спиральному пути (СП) реактора (Р) со временем пребывания в Р образующихся газообразных продуктов (ГП) крекинга ~1 сек. За счет центробежной силы, развивающейся при проходе С через витки спиралей, ЧК отделяются от ГП и концентрируются на периферийных участках СП, а относительно разб. суспензии ЧК в ГП поднимается по осевой части СП и выводится из него со скоростью 12—13 *м/сек*, благодаря чему время пребывания в Р периферийно-концентрированных ЧК в 2—10 раз больше, чем ГП с разб. суспензией ЧК. Примерные т-ры в Р при крекировании на получение жидких топлив 538—649° и при хим. переработке на ароматич. или олефиновые углеводороды 649—816°. Пример. Р, длиной 15 *м* и диам. 1,5 *м*, разделен на 5 секций по 2,1 *м*, каждая из которых имеет 3,5 оборота спиральной перегородки. Р перерабатывает 4000 *т/сутки* остатка вакуумной перегонки нефти ($d_{16}^{16}$ 0,99—1,02, кокса по Конрадсону 10—20%, начальная т. кип. ~482°), который загружается с т-рой ~371° пятью равными потоками, под каждую из секций, на распыление расходуется 2% пара. ЧК, размером 100—200 μ, нагреваются до ~816° и подаются в кол-ве 7,5 *т/мин* под каждую из секций с 3% пара для аэрации и регулирования. Т-ра в Р ~704°, давл. ~0,7 *ати*. Вывод ГП с ЧК осуществлен над каждой секцией. Время пребывания ЧК в Р в 5—10 раз больше, чем для ГП. Приложены схемы разных устройств. Р. А. Равикович

**33896 П. Каталитический процесс конверсии углеводородов в подвижном слое, имеющем разные температуры.** Берг (Process for hydrocarbon conversion with the use of a moving bed of catalysts at different temperature levels. Berg Clyde H. O.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2759879, 21.08.56

Поток сырья (С) в жидкой или паровой фазе, напр. углеводородного продукта, бензина (Б), и поток твердого гранулированного в-ва (ТВ), напр. алюмосиликатного катализатора (К), контактируют противоточно в вертикальном реакторе (Р); преимущественно ТВ поступает в Р сверху, опускается и выводится снизу, а С поступает снизу Р, поднимается и выводится сверху Р. Потоки ТВ и С, вводимые в Р, нагревают до разных т-р (напр., К до 371—649° и Б до 149—371°, но выше его конечной т-ры кипения, или К до 149—371° и Б до 371—649°); скорости обоих потоков регулируют так, чтобы их теплоемкости были примерно равны, причем в Р отсутствуют другие тепловые потоки и, в случае жидкого С, не допускают его испарения, благодаря чему в верхней и нижней половинах Р устанавливаются разные т-ры с резким температурным перепадом посередине. В частности, процесс пригоден для конверсии (в том числе крекинга) углеводородов и Б, содержащих N (и S). Так, если т-ра вводимого Б ниже К, то К охлаждается в нижней части Р и адсорбирует здесь N-соединения, вместе с которыми он выводится снизу Р; затем К отпаривают и регенерируют выжиганием; если т-ра вводимого К ниже Б, то К в верхней части Р адсорбирует N-соединения и выносит их в нижнюю часть Р, нагретую Б до т-ры крекинга, где происходит их десорбция и частичное крекирование, после чего они возвращаются с потоком Б обратно в верхнюю часть Р, и так они циркулируют до полного крекирования с выделением $NH_3$; К в последнем случае перед регенерацией не отпаривают. Регенерированный К перед поступлением в Р можно гидратировать продувкой паром. А. Равикович

**33897 П. Способ контактирования газа и жидкости и аппаратура для этого процесса.** Хартман, Уэтли (Gas-luquid contact process and apparatus. Hartmann Leonhard T., Wethly Frans) [Allie Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2750173, 12.06.56

Предложен способ и аппарат для контактирования газа (напр., коксового) и жидкости. Аппарат состоит из вертикальной колонны с входом газа и выходом жидкости в нижней части и с выходом газа и входом жидкости в верхней части. Колонна разделена по высоте на несколько смежных контактных камер (КК), через которые последовательно проходит газ и жидкость. Каждая КК имеет: 1) круглое отверстие для входа газа в нижней части КК; 2) решетчатую тарелку, установленную выше ввода газа и имеющую поперечные щели, которые перекрыты в центральной части тарелки так, чтобы газ не проходил через центральную часть тарелки; 3) форсуночное устройство для ввода жидкости в верхней части КК, создающее конич. струю, направленную вниз и расширяющуюся от центра к стенкам колонны; 4) отражательную конструкцию усеченно-конич. формы, имеющую открытый верхний конец ниже форсуночного устройства; 5) желоб для сбора жидкости (кроме нижней КК), расположенный ниже решетчатой тарелки и имеющий в центре трубопровод, оканчивающийся форсункой для подачи жидкости в расположенную ниже КК. Дана схема аппарата. В. Кельцев

**33898 П. Превращение нафтенов в высшие ароматические углеводороды.** Блу, Холм (Conversion of naphthenes to higher aromatics. Blue Richard W., Holm Vernon C. F.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2755318, 17.07.56

Процесс переработки нафтенов (Н) в ароматич. углеводороды с бóльшим мол. весом, чем исходные, с 5—6 атомами С в цикле и минимум 6 атомами С в молекуле. Разбавителем служат олефины с 3—6 атомами С. Смесь Н и олефинов при атмосферном давлении и т-ре 300—500° контактируют с твердым катализатором: алюмосиликатом, алюмосиликатом, активированным окисями Zr, Ti или Th. Отношение Н к олефинам от 1 : 1 до 1 : 10. Весовое отношение сырья к катализатору (в час) от 0,1 до 10. При ректификации продуктов р-ции ароматич. углеводороды выделяются в виде кубового остатка. 1,2,4-триметилбензол получается из упомянутого сырья на алюмосиликатном катализаторе при т-ре 350—475° и весовом отношении сырья к катализатору (в час) от 0,5 до 5. 1,2,4-триметилбензол

получается также из метилциклогексана или циклогексана с разбавителем — изобутиленом, и из метилциклопентана или метилциклогексана с разбавителем пропиленом при т-ре 350—475°. С. Розеноер

33899 П. **Процесс и установка для производства горючих газов** (Procédé et installation pour la production de gaz combustibles) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Франц пат. 1116350, 7.05.56

Патентуется процесс получения горючего газа из смеси газообразных или жидких углеводородов, $O_2$ (или обогащенного им воздуха) и (иногда) $H_2O$, $CO_2$ (или их смеси), вводимой в реактор с высокой т-рой и там воспламеняющейся преимущественно за счет теплового излучения. Процесс отличается тем, что с потоком смеси углеводородов с $O_2$ (1-я смесь) вводят в реактор также смесь измельченного твердого горючего материала с $O_2$ (из расчета полного сгорания) таким образом, что углерод 2-й смеси сгорает полностью или частично, образуя белое пламя, тепловое излучение которого ускоряет воспламенение 1-й смеси. Для образования 2-й смеси используют твердое топливо, частично или почти полностью освобожденное от летучих в-в, в частности, напр. сажу, образующуюся в указанном процессе; к этому топливу могут быть добавлены, для повышения интенсивности излучения, в мелко раздробленном состоянии нелетучие или трудно летучие неорганич. в-ва, напр. зола, окислы металлов, в частности щел.-зем., или их аналогов. Реактор установки для ведения этого процесса снабжен центральной трубой, через которую вводится в реактор 2-я смесь: эта труба окружена второй трубой, предназначенной для введения 1-й смеси. Процесс отличается пониженными сажеобразованием, расходом $O_2$ и т-рой выходящего газа. В. Щекин

33900 П. **Конверсия углеводородного сырья на твердых частицах в псевдоожиженном состоянии. Кребс, Кимберлин** (Conversion of hydrocarbon oils with the use of fluidized solid particles. Krebs Robert W., Kimberlin Charles N. Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2732330, 24.01.56

Предлагается способ получения дистиллятных фракций из тяжелого остаточного углеводородного сырья контактированием его в условиях коксования с плотной турбулентной массой мелких частиц, напр. кокса, при 455—565°, поддерживаемых в псевдоожиженном состоянии подаваемым снизу газом. Нагрев теплоносителя производится выжигом осадившегося кокса. М. Павловский

33901 П. **Двухступенчатая конверсия углеводородов на инертных и каталитических частицах. Джаниг, Барр** (Conversion of hydrocarbons in two stages with inert and catalyst particles. Jahnig Charles E., Barr Frank T.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2731395, 17.01.56

Предложен метод получения углеводородных продуктов из тяжелого остаточного нефтяного сырья коксованием в присутствии плотного высокотурбулентного псевдоожиженного слоя тонкоизмельченных твердых частиц при т-ре 480—700°, которая поддерживается, благодаря удалению коксовых частиц, сжиганию части их и возвращению нагретых частиц в зону коксования. М. Павловский

33902 П. **Процесс коксования в псевдоожиженном слое с отмучиванием кокса. Мозер** (Elutriating-burner in fluid coking processes. Moser John F., Jr) [Esso Research and Engineering Co.] Пат. США 2734852, 14.02.56

Предлагается улучшенный метод коксования тяжелых нефтяных остатков, содержащих неиспаряющиеся при обычном давлении компоненты. Углеводородное сырье контактирует в псевдоожиженном слое с тонкоизмельченным коксом в зоне коксования, где поддерживается т-ра > 454°. Удаляемый из зоны коксования кокс поступает в зону, разделенную на два сегментообразных отделения: отмучивающее отделение, где происходит отмучивание коксовой мелочи, и отделение, где происходит горение. М. Павловский

33903 П. **Способ производства пека из нефтяных остатков. Кол, Сикорд, Селцер, Уэнделл** (Prosecc for the production of pitch from petroleum residues. Cole Harvey M., Secord Robert N., Seltzer Kenneth P., Wendell Charles B., Jr) [Godfrey L. Cabot, Inc.]. Пат. США 2763602, 18.09.56

Способ получения пека, содержащего ⩾8% углеводородов, нерастворимых в нитробензоле, ⩾20% углеводородов, растворимых в нитробензоле, но нерастворимых в ацетоне, и имеющего точку размягчения < 120°. Нефтяные остатки, характеризующиеся отношением H : C порядка 1—1,15, со средним мол. в. 300—400 перегоняют при перемешивании, отбирая погон со средней скоростью 0,2—0,4% в минуту от объема исходной загрузки и непрерывно возвращая остальную часть погона в загрузку. Перегонку ведут до уменьшения загрузки на 50—60% от исходного объема. Остаток представляет собой пек, качество которого при применении его для электродов дает лучшие результаты, чем обычно применяемые пеки. М. Пасманик

33904 П. **Способ получения неслипающегося нефтяного кокса. Рейнтьес** (Process for making petroleum coke non-agglutinating. Reintjes Harold) [Godfrey L. Cabot. Inc.]. Пат. США 2755234, 17.07.56

Для превращения обычно слипающегося нефтяного кокса в не слипающийся его нагревают до 370—420° и поддерживают при этой т-ре в течение 2—4 час., пропуская горячие инертные газы с примесью 1—6 об. % $O_2$ или воздуха. Газы вводят при т-ре 400—560° и пропускают с такой скоростью, чтобы т-ра на выходе была 315—425°. Выведенные газы отделяют от захваченной ими пыли, частично пропускают их опять через зону нагрева и в соответствующих отношениях подмешивают к $O_2$-содержащему газу. По окончании процесса кокс охлаждают и выгружают М. Пасманик

33905 П. **Обессеривание углеводородных продуктов при помощи окисnованадиевого катализатора в присутствии нафтенов. Эйри, Кимберлин** (Desulfurization of hydrocarbon oils with vanadium oxide catalyst in the presence of naphthenes. Arey William F., Jr, Kimberlin Charles N., Jr) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2760906, 28.08.56

Каталитическое обессеривание углеводородных продуктов (УП), содержащих гетероциклич. S, производят контактированием при 399—510° (давление, напр., > 1 *ат*) паров УП в присутствии паров нафтеновых углеводородов (НУ), которые могут содержаться в УП или добавляться извне, с катализатором (К), приготовленным путем пропитки соединением V сухого алюмогеля и последующего нагрева для перевода соединения V в окись V и активирования К. В К может содержаться ~10% $V_2O_5$. При контактировании $H_2$, выделяющийся за счет дегидрогенизации НУ, гидрирует S-содержащие гетероциклы, расщепляя их, и S удаляется в виде $H_2S$. Напр. Для получения К к 5%-ной водн. взвеси $Al_2O_3$, полученной гидролизом Al-амилата, добавили избыток $CH_3COOH$, полученный гель высушили при 121° и превратили в порошок. 1000 *г* порошка пропитали дважды р-ром 85,2 *г* $NH_4$-метаванадата в 1400 *г* горячей $H_2O$, сушили в паровом шкафу после каждой пропитки и затем нагревали при 454° в течение 12 час. Тяжелый лигроин, содержавший 0,66% тиофенной S и 40 об. % НУ, пропустили через слой К со скоростью 0,5 *л/л* К в час при

427° и 14 *ати*. После промывки щелочью в продукте осталось 0,17% S. А. Равикович

**33906 П. Способ обессеривания углеводородных дистиллятов. Дипенбрук, Лехнер, Цербе** (Verfahren zur Entschwefelung von Kohlenwasserstoffölen. Diepenbruck Otto Peter, Lechner Werner, Zerbe Carl) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 956439, 17.01.57

Углеводородные дистилляты (бензины) обрабатываются вначале диспергированным щел. металлом (величина частиц < 50 μ, в частности < 25 μ) при т-ре выше 120°, предпочтительно при 250—300°, в течение 5—100 мин. (15—60 мин.), а затем в одну или несколько ступеней 96—98%-ной серной к-той, взятой в кол-ве ~5 вес. %, при 10—40°. Дистиллят, обработанный диспергированным щел. металлом (Na), может предварительно фракционироваться, после чего фракции и остаток обрабатываются серной к-той. Кол-во взятого для обработки металла должно составлять 50—60% теоретич., по отношению к общему содержанию S в дистилляте. Конц-ия щел. металла в дисперсии составляет 5—50 вес.%, предпочтительно 25—40%. После обработки дистиллята диспергированным металлом содержание связанной S в виде меркаптанов и дисульфидов составляет менее 0,004 вес. %, в частности менее 0,002%. Г. Марголина

**33907 П. Способ получения лигроина улучшенного качества обработкой хромитом или молибдатом меди. Аннабл, Хейнс, Лукас** (Mĕthod for producing naphthas of improved characteristics by treating them with copper chromite or copper molybdate. Annable Weldon Grant, Haines Robert M., Lucas Kenneth) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2755226, 17.07.56

Для получения из сильно корродирующего лигроина продукта, выдерживающего пробу по ASTM на коррозию, при перегонке лигроин подвергают каталитич. обессериванию в паровой фазе при 371—426°. Усовершенствование процесса в том, что его проводят в течение времени, достаточного для снижения содержания меркаптанной S в продукте до 0,025 вес. %, после чего продукт контактируется с $Cu(CrO_2)_2$ или $[Cu(MoO_4)]_2H_2O$, нанесенными на инертном носителе (8—10%) при т-ре 204—206° (232°), в основном при атмосферном давлении и объемной скорости 1,0. Е. Покровская

**33908 П. Способ удаления диалкилсульфидов из углеводородных жидкостей при помощи адсорбента, пропитанного хлористой медью. Сайнс, Роч** (Process for removing alkyl sulfides from hydrocarbon fluids with adsorbent impregnated with cuprous chloride. Cines Martin R., Roach James T.) [Phillips] Petroleum Co.]. Пат. США 2760908, 28.08.56

Углеводородный продукт для удаления содержащихся в нем диалкилсульфидов контактируют в жидком состоянии с адсорбентом — силикагелем (С), высушенным после предварительной промывки разб. HCl или $H_2SO_4$ и пропитки хлористыми, бромистыми, муравьинокислыми, уксуснокислыми солями закисной или окисной Cu. Промывку С к-той можно совместить с пропиткой, применяя р-ры соли Cu с к-той. Пример: 23 ч. С были взболтаны с 200 ч. р-ра $H_2SO_3$, имевшего pH 1,5, и пропитаны р-ром, содержавшим 6 ч. CuCl. 70 ч. метилциклогексана, содержавшего 0,194% S в виде диэтилсульфида, взбалтывали 0,5 часа при комнатной т-ре с 29 ч. высушенного адсорбента: в метилциклогексане остался 0,00% S; при промывке С 3 н. HCl и той же пропитке 0,011% S. А. Равикович

**33909 П. Обработка углеводородных дистиллятов фенилендиаминовым ингибитором, аминосолью карбоновой кислоты и кислородом. Ченисек** (Treatment of hydrocarbon destillates with a phenylene diamine, a carboxylic acid salt of an amine and oxygen. Chenicek Joseph A.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2737472, 6.03.56

Обработка производится с целью более быстрого и эффективного удаления активных S-соединений из углеводородных дистиллатов (УД). Она заключается в контактировании (К) УД с окислителем (напр., воздухом), обессеривающим ингибитором (I), предпочтительно типа фенилендиамина (напр., N,N′-ди-*втор*-бутил-*п*-диамином (Д)) и солью (II), полученной из карбоновой к-ты, в частности поликарбоновой, предпочтительно содержащей 30—50 атомов С, и амина, в том числе алкиленполиамина или алкилалкиленполиамина (напр., алкилпропилендиамина, алкил которого содержит предпочтительно 12—20 атомов С). Для лучшей защиты от коррозии предпочитается кислая **II**. К лучше вести в присутствии щелочи, напр. NaOH. УД после К может выдерживаться при 10—66° до удаления активных S-соединений. Можно добавлять I 0,0001—1% на УД и **II** в кол-ве не менее 30% от I. Примеры: 400 *мл* крекинг-бензина, к которому было добавлено 0,0240% меркаптанной S, и 40 *мл* 1%-ного р-ра NaOH заливались в сосуды, которые закрывались пробками с капиллярами. Через 2 дня хранения содержание меркаптанной S (%) было: в контрольном образце 0,0210, в образце, содержащем 0,005% Д 0,0102, а в образце, содержащем 0,005% Д и 0,0025% **II** 0,0004; была взята кислая **II**, приготовленная из «Дуомин Т» — смесь алкилалкилендиаминов, алкил которых содержит 12—20 атомов С, и «к-ты VR-1» — смеси многоосновных к-т с 30—50 атомами С. А. Равикович

**33910 П. Процесс для получения лигроина, лишенного запаха. Брем, Том** (Process for preparing an odorless naphtha. Brehm Allen E., Tom Theodore B.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2756185, 24.07.56

Предлагается способ получения лигроина без запаха, применяемого в качестве р-рителя в произ-ве красок, лака и др. Сырьем служит лигроин, не содержащий олефинов, ароматики, элементарной S и $H_2S$, в частности продукт сернокислотного алкилирования пропилена, бутиленов или амиленов изобутаном или изопентаном, а также продукт полимеризации пропилена, бутиленов или амиленов. Из исходного сырья отбирается фракция 163—218°, которая обрабатывается 96—100%-ной $H_2SO_4$, 15—75 *кг* на *м*³ фракции. Кислый гудрон отделяется от очищ. лигроина, который затем двукратно в неподвижном состоянии промывается водой, подаваемой в виде орошения. Кол-во воды в каждой ступени от 5 до 50% объема лигроина. После отделения лигроина от промывной воды производится 3-я промывка при хорошем контактировании лигроина с водой; вода отделяется, и лигроин нейтрализуется водн. р-ром щелочи. После отделяемой щелочи очищ. лигроин еще раз промывается водой. Приведена схема процесса. С. Розеноер

**33911 П. Разделение углеводородов с разной степенью непредельности и их производных. Горин** (Separation of hydrocarbons and hydrocarbon derivatives having different degrees of carbon-carbon unsaturation. Gorin Everett) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2759918, 21.08.56

Смесь двух *н*-алифатич. соединений с ⩾6 атомами С в цепи, из которых одно (С1) имеет большую степень насыщенности, чем второе (С2), фракционируют, контактируя с мочевиной (**I**) в условиях образования С1 кристаллич. комплекса (КК) с **I**, причем С2 в этих условиях труднее образует КК и отделения КК от проконтактированной смеси. С1 и С2 могут быть углеводороды, напр. парафин и моноолефин с двойной связью, расположенной ближе к центру цепи С. Та-

ким образом можно фракционировать смесь *н*-октана (II) и *н*-октена-1 (III) (или *н*-тетрадекана (IV) и *н*-тетрадецена), при этом после разложения КК получают продукт с большим содержанием II (или IV), чем в исходной смеси. Пример. (объемн. ч.) 20 смеси равных объемов III и *н*-октена-2 взбалтывали при 25° с 150 насыщ. водн. р-ра I, после 16 час. отстоя отфильтровали КК и разложили его $H_2O$, получили 13,5 продукта, содержавшего 69 об. % III. Даны также примеры фракционировки смесей: II и III, II и *н*-октена-2, *н*-бутилстеарата и *н*-бутилолеата, ди-(*н*-гексил)-сукцината и ди-(*н*-гексил)-малеата. Приводятся примерные технологич. схемы. А. Равикович

**33912 П. Метод и аппаратура для низкотемпературного разделения и стабилизации жидких углеводородов из природного газа высокого давления. Ларенс, Хейс** (Method and apparatus for low temperature separation and stabilization of liquid hydrocarbons from high pressure natural gas. Laurence Lawton L., Hayes Charles W.) [Black. Sivalls and Bryson, Inc.]. Пат. США 725337, 29.11.55

Для получения стабилизированных жидких углеводородов из природного газа высокого давления, в газ инжектируют ингибитор (И) гидратообразования (гликоль) для абсорбции влаги и водяных паров, после чего, при охлаждении потока, из газа выделяется конденсат (К). Смесь К и И вводят в среднюю часть стабилизационной колонны низкого давления. Жидкость, собирающаяся внизу колонны, нагревается в результате отбора части ее из 2-й точки, пропуска через выносной нагреватель и возвращения в 3-ю точку, расположенную ниже 2-й; горячие пары поднимаются вверх противотоком стекающей смеси И и К, в результате чего получается стабильный углеводородный продукт. Н. Кельцев

**33913 П. Кристаллические комплексы мочевины и алкилмоногалоидных соединений с прямой цепью. Горин** (Crystalline complexes of urea and straight chain alkyl monohalides. Gorin Everett) [Socony Mobil Oil Co. Inc.]. Пат. США 2759919, 21.08.56

Получение кристаллич. комплекса мочевины и алкилмоногалоидного соединения с прямой цепью (I), состоящего из атомов С, Н и галоида, присоединенного не к концевому атому С в цепи. I может быть фторидом, хлоридом, бромидом или йодидом, содержащими $\geqslant$7, 18, 20, 24 атомов С в цепи соответственно. М. Пасманик

**33914 П. Экстракция углеводородных фракций. Слотер, Мак-Коли, Лин, Джонсон** (Extraction of hydrocarbon oils. Slaughter John I., McCaulay David A., Lien Arthur P., Johnson Carl E.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2762750, 2762751, 11.09.56

Процесс обработки углеводородных фракций (УФ), напр. смазочного масла или фракции с пределами кипения 130—205°, с целью выделения экстрагируемых компонентов из группы полиалкилбензолов, многоядерной ароматики или органич. S-соединений, состоит в контактировании при т-ре ниже $\sim$50° (иногда ниже $\sim$260°) УФ, содержащей по меньшей мере один из указанных компонентов, с 5—1000 об.% (считая на УФ) $H_3PO_4$, содержащей 71—80 (иногда 60—83) вес.% $P_2O_5$ (вместо $H_3PO_4$ можно взять монофтор- или дифторфосфорную к-ту) и $BF_3$ в кол-ве, обеспечивающем парц. давление его в контактной зоне 3,5—210 *ат*. Образующиеся фазы — рафината и более тяжелую экстракта разделяют и затем из последней удаляют экстрагированные компоненты и $BF_3$. Контактирование можно проводить в присутствии углеводородного разбавителя, инертного к фосфорной к-те и $BF_3$. Иногда в УФ содержится смесь полиалкилбензолов, из которых часть переходит в экстракт, а часть остается в рафинате. В том случае, когда УФ представляет собой нефтяную фракцию, кипящую в пределах 130—205° и содержащую триалкилбензолы, из экстракта извлекается лишь полиалкилбензол, замещ. в 1,3,5-положениях алкильными группами. Дана схема. Г. Марголина

**33915 П. Стабилизация котельных топлив. Бьютер, Голдтуэйт** (Stabilization of fuel oil. Beuther Harold, Goldthwait Richard G.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2755229, 17.07.56

Патентуется способ стабилизации стандартного котельного топлива № 6 с вязкостью при 50° 95—700 *сст*, получаемого из свободных от лигроиновых фракций вакуумных остатков от перегонки различных нефтей, с числом Конрадсона не ниже 18, уд. весом ниже 1,0 и вязкостью при 100° не ниже 1300 *сст*. Эти остатки подвергают легкому термич. одноступенчатому крекингу в условиях, обусловливающих образование $\sim$ 9% бензина. После отгонки легких продуктов, включая лигроин, добавляют дистиллятные нефтепродукты, или продукт, идущий на повторный крекинг до получения стандартного топливного масла, и прибавляют некрекированные нефтяные остатки в кол-ве $\sim$50% (на всю смесь), обеспечивающие повышение вязкости при хранении в течение года не более как на 20%. Е. Покровская

**33916 П. Метод очистки сырого бензола обработкой его серной кислотой, нейтрализацией и перегонкой в присутствии гудрона, добавляемого к битуму для его размягчения. Лав** (Method for finishing crude benzene by treating with sulfuric acid, neutralizing and distilling in the presence of a flux oil. Love Robert M.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2753387, 3.07.56

Для очистки сырого бензола, содержащего 95% бензола (Б), 4,5% непредельных соединений и 0,5% парафиновых углеводородов, его смешивают с конц. $H_2SO_4$ при соотношении 8,56 *кг* 30%-ной $H_2SO_4$ на 100 *л* сырого Б. При этом образуется кислый гудрон, который отделяют и тщательно смешивают Б, обработанный к-той с 1—10 *М* р-ром едкой щелочи при т-ре 129—184° в течение 20—30 мин. Щел. р-р отделяют от Б, который перегоняют, вводя в нижнюю часть зоны дистилляции кислый гудрон с начальной т-рой кипения, превышающей т-ру кипения Б не более, чем на 38,5° и находящейся в интервале т-р, не превышающем 55° (93—121°), в кол-ве 2—10% (5%) от веса сырого Б. При этом получают головку $\sim$4%, содержащую пары воды, кубовые остатки — гудрон и выше кипящие соединения, и основной погон, содержащий 99,8%-ный Б. М. Пасманик

**33917 П. Применение окиси углерода для регенерации кислот из их солей. О'Коннор, Стейц** (Use of carbon monoxide for regeneration of acids from their salts. O'Connor Buell, Steitz Alfred, Jr) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2742490, 17.04.56

Для выделения карбоновых к-т, получаемых при синтезе жидкого топлива, их нейтрализуют водн. р-ром едкой или углекислой щелочи и обрабатывают в противотоке CO при 150—250° и парц. давлении CO 35—105 *ат* в присутствии р-рителя к-т, не смешивающегося с водой. CO берут в избытке против стехиометрич. кол-ва. Выделившиеся свободные к-ты извлекают р-рителем и выводят из экстрактора. Образовавшийся формиат подвергают термич. разложению на карбонат, CO и $H_2$. Э. Левина

**33918 П. Связывающая парафиновая композиция. Милс** (Adhesive wax composition. Mills Ivor W.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2746910, 22.05.56

Связывающая парафиновая композиция состоит из

55—95 ч. микрокристаллич. парафина с т. пл. > 80° и адгезией < 20 *г* и 5—45 ч. полимера, полученного при обработке крекинг-бензина глиной и имеющего бромное число > 100, йодное число > 150 и т. размягч. > 52°. Кол-во полимера должно быть достаточным для существенного повышения адгезии (> 100 *г*). Пример. Исходный парафин был хрупким, мелкокристаллич., с т. пл. 89°, пенетрацией 5 при 25° и адгезией ~ 7 *г*. Была приготовлена смесь из 80 вес. % парафина и 20% твердого углеводородного полимера, имеющего т. размягч. 65°, пенетрацию 26 при 46°, т. всп. 232°, т. воспл. 243°, бромное число 135, йодное число 242, число омыления 7,4. Смесь была эластичной, нехрупкой с т. пл. 88° и адгезией 160 *г*.

Г. Марголина

**33919 П. Битумная композиция, содержащая аэрогель.** Хардман (Asphalt containing an aerogel. Hardman Harley F.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2759842, 21.08.56

Битумная композиция с повышенной температуроустойчивостью, представляющая собой в основном смесь нефтяного битума, 1—20 вес.% окисла металла в виде аэрогеля (напр., $SiO_2$), 1—25%, считая от веса аэрогеля, алифатич. многоатомного спирта с 2—6 группами OH (напр., три- или полиэтиленгликоля).

М. Пасманик

**33920 П. Битумная композиция, содержащая аэрогель.** Хардман, Хьюз, Витч (Asphalt containing an aerogel. Hardman Harley F., Hughes Everett C. Veatch Franklin) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2759843, 21.08.56

Битумная композиция, состоящая в основном из смеси битума — кубового остатка от перегонки, либо неполностью окисленного битума с числом пенетрации при 25° > 100 и 1—20 вес.% аэрогеля (напр., $SiO_2$-аэрогеля), обеспечивающего снижение числа пенетрации до 70—80 при 25°.

М. Пасманик

**33921 П. Битум и метод его получения.** Биделл, Эванс, Фрай (Asphalt and method of producing the same. Bedell Harold L., Evans Roy T., Fry Walter C.) [Socony Mobil Oil Co. Inc.] Пат. США 2762757, 11.09.56

Для получения синтетич. модификации битума, обладающего низкой, широко меняющейся при нагревании вязкостью, высокой термич. стабильностью, нагревают при 455—480° в течение 3—5 мин. смесь прямогонного битума (~ 10—40 вес. %) и газойля (~90—60 вес. %), содержащего ~25 вес. % ароматики. После отгона легких фракций получают битум с т-рой размягчения 55—65° по методу кольца и шара; такой битум имеет широкое применение для приготовления водонепроницаемой бумаги, покрытий для изоляционных волокон, эмульсий для угольных брикетов и др.

Г. Марголина

**33922 П. Битумные композиции.** Крус, Калиновский (Asphalt compositions. Crews Lowell T., Kalinowski Mathew L.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2759839; 2759841, 21.08.56

Предложены неводн. композиции, применяемые для покрытия мостовых и проезжей части дороги и не разрушаемые водой. В основном они состоят из битумов, жидких битумов или обычного твердого асфальта. В некоторых случаях к ним добавляют минер. компонент. Кроме того, в состав входит 0,25—5% маслорастворимого третичного амина ф-лы $R—N=(R'O_{x(y)}H)_2$, в частности $R—N=[(CH_2CH_2O)_{x(y)}H)_2$, где R — алкил, содержащий ⩾8 (18) атомов C, напр. производное кокосового масла, олеомаргарина, соевого масла, R′ — алкиленовый радикал (этилен или пропилен), *x* и *y* — показатели, сумма которых составляет от 2 до 5. Аналогичная композиция (пат. США № 2759841), в основном состоящая из битума с добавлением 0,25—5% маслорастворимого агента, увеличивающего прочность покрытия. Он может принадлежать к группе: 1) смеси нелетучих карбоновых к-т (I), мол. в. 300—1300, получаемых в виде побочного продукта при произ-ве себациновой к-ты р-цией рицонолевой к-ты, ее сложных эфиров или солей с щелочью и 2) водорастворимого, свободного от амидов продукта смеси I и алифатич. полиамина (II), в частности алкиленполиамина, содержащего 2—8 (2—16) атомов C, и амина ф-лы $RNH(CH_2)_3NH_2$, где R — алкилрадикал с 10—18 атомами C. I и II реагируют при отношении хим. экв. от 1 : 0,5 до 1 : 2 и т-ре до 130° в течение максимально 1 часа, затем т-ру снижают до 84°. II может быть алкиленполиамином, содержащим ⩾2 атомов N первичного амина, алкилендиамином, этилендиамином, диэтилентриамином, триалкилентетрамином, триэтилентетрамином.

М. Пасманик

**33923 П. Битумная мастика и способ ее приготовления.** Пенсон (Mastic et son procédé de fabrication. Pinçon Arthur-Joseph-Jean-Baptiste). Франц. пат. 1111458, 27.02.56

Для улучшения когезионных свойств битумнокаучуковой композиции, применяемой при дорожных работах (заполнение температурных швов и др.), в смесь нефтяного битума и деструктированного каучука вводят при 100° анилин с формалином и фурфурол с фенолом, а также подходящий катализатор. Образующийся в смеси комплексный сополимер (~ 10 вес. %) придает композиции желательную консистенцию. Пример. Полумягкий нефтяной битум нагревают до 120° и в него вводят 5 вес.% каучука, предварительно частично деструктированного нагреванием 5 час. при 250°. При т-ре смеси 90° в нее вводят анилин с формалином, а затем фурфурол с фенолом в присутствии катализатора.

М. Лурье

**33924 П. Метод получения газовых смесей, пригодных для производства синтез-газов или для расщепления углеводородов, в соединении с методом кальцинирования.** Бауман (Verfahren zur Herstellung von Gasgemischen, die zur Erzeugung von Synthesegasen oder zur Spaltung von Kohlenwasserstoffen verwendbar sind, in Verbindung mit einem Calcinierverfahren. Baumann Friedrich). Пат. ФРГ 956676, 24.01.57

Метод получения газовых смесей, пригодных для произ-ва синтез-газов или для расщепления углеводородов, в соединении с методом кальцинирования, в частности $NaHCO_3$, отличающийся тем, что над подлежащим кальцинированию материалом пропускают обычным способом, в случае надобности, подогретые газы. Состав газа путем добавки $O_2$, $N_2$, $CO_2$ и т. п. подбирается так, что получающаяся в результате газовая смесь без всяких изменений может быть использована на синтез-газ, предназначенный для получения углеводородов или для расщепления углеводородов. Пример. В опытную электропечь при 124° загружают 100 *г* $NaHCO_3$ и пропускают 82 *л* 98%-ного $O_2$ при 175—184°. Через 6 час. весь $NaHCO_3$ превращается в $Na_2CO_3$. Отходящий газ содержит (в %): 12,1 $CO_2$, 11,7 $H_2O$, 74,8 $O_2$, 1,4 $N_2$. При добавлении к нему $CO_2$ получается смесь, пригодная для получения синтез-газа с высоким содержанием окислов углерода. При добавлении паров $H_2O$ можно получить нормальный водяной газ.

Л. Пашковская

**33925 П. Усовершенствование выделения и извлечения кислых газов из газовых смесей** (Perfectionnements à la séparation et à la récupération de gaz acides de mélanges gazeux) [Vetrocoke (S. p. A.)] Франц. пат. 1126215, 19.11.56

Процесс для выделения газов с кислотным характером ($CO_2$, $H_2S$) характеризуется применением щел.

р-ра для поглощения к-ты и последующей регенерацией его. Р-р должен содержать хотя бы одно N-содержащее соединение типа протеинов, аминокислот, или их производных в таком кол-ве, чтобы щелочь была в избытке (стехиометрич. соотношение должно быть не менее 1,5); минер. щел. соли, щел. моно- или полифеноляты, аминоспирты (этаноламин и др.). В качестве способствующих процессу агентов могут применяться $H_3BO_3$; органич. и неорганич. соли Zn, Se, Te, Al, $As^{3+}$; $SiO_2$ и другие соединения амфотерного характера. При работе с повышенным давлением содержание аминосоединений в р-ре можно уменьшить. Отработанный р-р регенерируют, нагревая его ниже его точки кипения. Примеры. Газ с 28% $CO_2$ сжимают до 12 *атм* и противотоком обрабатывают р-ром, содержащим 200 *г/л* $K_2O$ и 15 *г/л* гликоколя при 70—75°. Содержание $CO_2$ в отходящем газе 0,15—0,4%. Отработанный р-р регенерируют при 85—95°, получая чистый $CO_2$, и р-р снова пускают в работу. При том же давлении можно применить р-р 200 *г/л* $K_2O$, 5 *г/л* гликоколя и 5 *г/л* $H_3BO_3$ и т-ру 55—60°. Результаты очистки те же. При промывке газа, содержащего 2,5% $CO_2$ и 0,3% $H_2S$ (12 *атм*), р-ром $Na_2CO_3$ (50 *г/л* $Na_2O$) и гликоколя (15 *г/л*) получают газ, свободный от $H_2S$ с 0,05% $CO_2$. При атмосферном давлении газ, содержащий 2% $CO_2$ и 0,8% $H_2S$, после промывки р-ром $Na_2CO_3$ (100 *г/л* $Na_2O$) и 15 *г/л* гликоколя содержит 0,8—1% $CO_2$ и 0,05% $H_2S$. При промывке в аналогичных условиях газа с 10% $CO_2$ р-ром (50 *г/л* $Na_2O$ и 70 *г/л* гликоколя) остаточное содержание $CO_2$ составляет 0,5%.

М. Пасманик

**33926 П. Способ и реактор для производства ацетилена.** Пихлер, Червенак (Production of acetylene and reactor therefor. Pichler Helmut R., Chervenak Michael C.) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. США 2765358, 2.10.56

Предложен способ получения $C_2H_2$ р-цией газообразных углеводородов с $O_2$ при т-ре > 1370° в реакционной зоне, с предварительным нагревом газовой смеси до высокой т-ры без преждевременного воспламенения смеси при нагреве и без проскока пламени из реакционной в смесительную зону. Углеводороды и $O_2$ (конц-ия ⩾90%) смешиваются в соотношении 0,45—0,65 моля $O_2$ на моль С в углеводородах при т-ре < 316°; нагреваются при прохождении с большой скоростью (30—100 *м/сек*) через трубки с сечением ⩽12 *мм* до 590—760° и выходят через пористую огнеупорную перегородку в свободный объем реакционной зоны, где смесь воспламеняется и происходит р-ция образования $C_2H_2$. Пример. Смесь, состоящая из 57 *м³/час* природного газа и 34 *м³/час* $O_2$, проходит через 18 нагреваемых снаружи трубок с внутренним диам. 7 *мм* и длиной 3 *м* и нагретая до 700° выходит через алундовую перегородку толщиной 25 *мм* в цилиндрич. реакционную зону диам. 127 и длиной 115 *мм*. Проницаемость перегородки ~36 *м³/м²·мин*, сопротивление ~100 *мм* рт. ст. Скорость газовой смеси в нагревательных трубках 100 *м/сек* при 700°. Состав получаемого газа в об.%: $H_2$ 54,4; CO 25; $C_2H_2$ 9,1; высшие ацетилены 0,4; $CH_4$ 6; высшие углеводороды 0,6; $CO_2$ 3,5; $O_2 + N_2$ 1. Приведена схема реакционного устройства.

В. Кельцев

**33927 П. Аппарат для получения ацетилена.** Цан (Acetylenentwickler. Zahn Otto) [Atuogenwerk Sirius G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 958329, 14.02.57

В аппарат для получения $C_2H_2$ с автоматич. шламоотделителем автоматически подаются карбид и вода. Выделяющийся в горизонтально расположенной камере газификации $C_2H_2$ отводится в газосборник с колпаком. Особенности конструкции: части аппарата — шахта, через которую поступает карбид, камера газификации, газовый колпак, крышка и погружающаяся трубка, служащая для прохода газа, а также для создания газового затвора, вмонтированы в котел, служащий в качестве резервуара и водяного затвора. При падении давления в шахте газ направляется обратно из газосборника через отводную трубку, и в трубке погружения образуется водяной затвор, препятствующий свободному выходу газа при открывании резервуара с карбидом. Таким образом высота шахты не зависит от давления газа. Дана схема аппарата.

Г. Марголина

**33928 П. Выделение ацетилена из газов.** Александер (Separation of acetylene gases. Alexander Wayne E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2762453, 11.09.56

Патентуется процесс выделения $C_2H_2$ (I) из разб. газовых смесей (напр., смесь (в мол.%) $C_2H_2$ 8,7; $CH_4$ 4,4; CO 26,0; $CO_2$ 4,0; $H_2$ 54,5, аргон и полимеры ацетилена 2,4). Газовую смесь компримируют (напр., до 7 *ат*) и промывают $O_2$-содержащим органич. р-рителем, хорошо растворяющимся в воде, кипящим выше, чем вода (напр., диметилформамидом, содержащим 1% воды) и растворяющим **I**. Уменьшают давление р-ра, при этом отгоняют неацетиленовые газы; остающийся р-р, содержащий **I**, вводят в первую из ступеней десорбции, поддерживаемых под уменьшенным давлением; давление в каждой последующей ступени ниже, чем в предыдущей. При переходе р-ра из первой ступени десорбции последовательно во все другие с более низкими давлениями имеет место увеличение газов, выделившихся в каждой ступени сильной струей пара с большой скоростью и затем поступление ее в р-р, содержащийся в ближайшей ступени десорбции с более высоким давлением; при этом по крайней мере часть пара конденсируется. I уводят из первой ступени десорбции; р-ритель, в основном свободный от I, удаляют из десорбера с самым низким давлением. Приведены: схема процесса и перечень 13 патентов с 1922 по 1952 г.

Г. Марголина

**33929 П. Способ производства сажи** (Procédé de production de noir de carbone) [Columbian Carbon Co.]. Франц. пат 1111108, 22.02.56

Предложено при получении сажи впрыскиванием углеводорода (У) в поток окисляющего газа, нагретого до т-ры более т-ры разложения У и проходящего удлиненную реакционную камеру с образованием суспензии сажи, вводить в указанный поток вспомогательный газообразный У (метан) в кол-ве ~25% от кол-ва первоначального У.

Г. Марголина

**33930 П. Метод выделения углеводородных паров.** Хартман, Линч, Эллиотт (Method for the recovery of hydrocarbon vapors. Hartman Robert F., Lynch Edward H., Elliott Laverne P.) [California Research Corp.]. Пат. США 2765872, 9.10.56

Метод выделения паров легких углеводородов (У) из резервуара, содержащего эти пары в смеси с воздухом. Выделяют смесь паров с воздухом из резервуара и насыщают ее У контактированием в зоне насыщения (ЗН) жидким потоком жидких в нормальных условиях У (напр., бзн.); компримируют образовавшуюся насыщ. смесь под давл. 3,5—70 *атм* (7—21) и контактируют ее в контактной зоне (КЗ) с жидким потоком У (бзн.); выделяют из КЗ головную газовую фазу, относительно свободную от паров У, и выпускают в атмосферу, без ее существенного загрязнения; остатки из КЗ представляют собой поток жидких У, обогащенных У из компримированной смеси. Метод может быть несколько изменен: после контактирования смеси воздух-пар в ЗН с жидким потоком бензина удаляют из ЗН головную фракцию воздух-пар, насыщ. У, и остаточную бензиновую фракцию. Головную фракцию пропускают в газгольдер, из которого непрерывно уводят насыщ. смесь воздух-пар,

и компримируют ее под давл. 3,5—70 *атм* (7—21); компримированную смесь пропускают в КЗ, где она контактируется с жидким бензином; из КЗ непрерывно выделяют головную газовую фазу в атмосферу. Часть бензиновой остаточной фракции из ЗН уводится в КЗ (абсорбер), чтобы контактировать с компримированной смесью пар-воздух. Метод предлагается для избежания загрязнения атмосферы углеводородными парами, выделяющимися из резервуаров при их заполнении бензином. Г. Марголина

**33931 П. Реакции диспропорционирования углеводородов с $AlCl_3$ с целью получения бензиновых компонентов.** Конн (Disproportionation reactions with aluminum chloride. Conn William K.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2751423, 19.06.56

Способ превращения $C_3H_8$ (I) в изоуглеводороды с большей молекулой состоит в р-ции 1—10 молей I и 1 моля изопарафинов, имеющих ⩾5 атомов С, один из которых третичный (*изо*-$C_5H_{12}$, 2- и 3-метилпентана, 2,2,4-триметилпентана и их гомологов с числом С-атомов в цепи 6—8, а также керосиновых фракций нефти, содержащих ⩾50% изопарафинов), в присутствии 2—100% (лучше 5—50%) $AlCl_3$ (считая на вес углеводородов) при 50—200° (90—150°) и давлении, необходимом для поддержания реагентов в жидкой фазе (14—140 *ат*), в течение 15 мин.— 4 час. I может употребляться как таковой или в газовой смеси, напр. в виде природного газа, содержащего I в более высокой конц-ии, $CH_4$ и $C_2H_6$ в р-цию не вступают. Возможно использование I в смеси с $C_4H_{10}$ (II), с *н*-$C_4H_{10}$, который в процессе р-ции изомеризуется в II. Конц-ия I в смесях должна быть ⩾50%. Небольшие кол-ва олефинов (< 2%) не мешают р-ции; ароматич. углеводороды не должны присутствовать в кол-ве > 1% от веса парафинов. Смесь 10,4 ч. $AlCl_3$, 100 ч. I, 74,4 ч. *изо*-$C_8H_{18}$ и 59 ч. II перемешивают 2 часа при 100° и повышенном давлении. Выделяют 173 ч. смеси I и II (кол-во II возрастает не менее чем на 25% по сравнению с его кол-вом, взятым в р-цию; кол-во I соответственно уменьшается), 20,8 ч. *изо*-$C_5H_{12}$, 8,3 ч. $C_6H_{14}$, 6,25 ч. $C_7H_{16}$, 19,4 ч. октанов (в основном, не вступивший в р-цию *изо*-$C_8H_{18}$) и 7,6 ч. более высококипящих углеводородов. Если необходимо, в реакционную массу вводят HCl в качестве активатора (<10% от веса $AlCl_3$). И. Шалавина

**33932 П. Метод сведения к минимуму требований к октановым характеристикам топлив для двигателя.** Бартлсон (Method of minimizing the octane demand of an engine. Bartleson John D.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2751285, 19.06.56

Отложение загрязнений на частях двигателя при его эксплуатации приводит к увеличению требований к октановым характеристикам топлив для двигателя. Предложено прибавлять к бензину, этилированному или неэтилированному, продукты взаимодействия трехфтористого бора с кислородсодержащими органич. соединениями. Примерами таких продуктов являются эфиры типа $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$, $BF_3 \cdot 2O(C_2H_5)_2$ и др. Указанные продукты добавляют к топливу в виде р-ров в органич. р-рителях, напр. в одноатомных спиртах $C_1 - C_5$. Р-ритель является только носителем для активного в-ва. Дозировка последнего в расчете на бензин составляет 0,01—5 вес. %. Т. Мухина

**33933 П. Аппарат, эксплуатируемый совместно с двигателем внутреннего сгорания.** Харрингтон (Apparatus for operating internal combustion engines. Harrington James R.) [Frank J. Schraeder, Jr]. Пат. США 2749223, 5.06.56

Патентуется аппарат, снабжающий двигатель внутреннего сгорания карбюрированной смесью, состоящей из горючих паров, полученных из сырой нефти (Н) с помощью тепла выхлопных газов двигателя. Усовершенствование заключается в использовании испарителя сырой Н, представляющего емкость (Е), заполненную беспорядочно расположенной массой кусков материала (М) (напр., кокса) с развитой поверхностью. Расположение Е таково, что Н проходит через нее самотеком. Через Е и М проходит труба (Т), отдающая тепло, с впускным отверстием на конце, связанном с выходом выхлопных газов. Имеется кожух с удлиненной камерой (К) для подогрева Н. Противоположный конец Т выходит из испарительной Е и проходит через К для подогрева Н. Трубка, подающая Н и связанная с топливным баком, служит для равномерной подачи Н в подогревательную К, откуда подогретая Н через выпускную трубку поступает в Е. Н непрерывно самотеком проходит через нагретую массу М, благодаря чему образуется фракция бензиновых паров (БП). Предусмотрено устройство (напр., с клапаном) для выпуска из Е остатков нефти, а также устройство (напр. с клапаном) для подачи (определенного кол-ва) БП из Е вместе с подмешанным (в определенном кол-ве) воздухом во всасывающий трубопровод двигателя для всасывания в цилиндры двигателя. Предусмотрено устройство с регулирующим клапаном для входа воздуха в Е (напр., в нижней части Е), чтобы частично облегчить всасывание двигателем. Испарение может производиться при атмосферном давлении. В Е могут поддерживаться необходимые парц. давления и т-ры. Подогретая Н может поступать в Е через разбрызгивающие устройства (РУ), расположенные в Е. БП перед смешиванием с воздухом и подачей во всасывающий трубопровод могут поступать в отдельную Е. Испарительная Е может устанавливаться вертикально и иметь внутри у нижнего конца поддерживающую перегородку; куски кокса в этом случае располагаются внутри Е между этой перегородкой и разбрызгивающим устройством. Приводятся 4 схемы и их описание. М. Павловский

**33934 П. Жидкое топливо для реактивного двигателя.** Кармоди (Liquid propellant. Carmody Don R.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2753683, 10.07.56

Патентуется смесь (С), состоящая в основном из 60—72 об. % белой или красной дымящей $HNO_3$ (I) (безводн. или содержащей ⩽5 вес. % воды) и 40—28 об. % $CH_3NO_2$ (II). Т-ра замерзания С ниже −73°. По варианту предлагается С практически безводн. I и по крайней мере одного из следующих нитропарафинов: II, $C_2H_5NO_2$ (III) и $C_3H_7NO_2$ (IV). Т-ра замерзания С ниже —54°. Составы С (в об. %): II 15—50 и I 85—50, III 20—45 и I 80—55, IV 25—35 и I 75—65. Предлагается также схема реактивного двигателя (РД) с однокомпонентным топливом. В камеру (К) сгорания двигателя подается С, состоящая в основном из 15—50 об.% II и 85—50 об.% практически безводн. I. С зажигают в К с помощью воспламеняющего средства. Продукты сгорания выпускаются из К через сопло, расположенное в выпускном конце К. Для РД с двукомпонентным топливом при т-ре порядка −56° предлагается вводить в К сгорания по отдельности и практически одновременно 3-этил-3-тиофосфит и окислитель, состоящий в основном из 15—50 об. % II, остальное — в основном практически безводн. I. Приведены характеристики воспламенения С и графики т-ра замерзания С — состав, а также схема подачи окислителя и топлива в К сгорания двигателя. М. Павловский

**33935 П. Окислитель для ракетных топлив.** Пайно (Oxidizing agent. Pino Manuel A.) [California Research Corp.]. Пат. США 2749317, 5.06.56

Окисляющий агент для использования в ракетной технике представляет собой смесь, состоящую из азотной к-ты конц-ией ⩾95 вес.%, $HNO_3$, или из дымя-

щей $HNO_3$ и 2—30 об.% алкансульфокислоты с 1—5 атомами С (метансульфокислота, этансульфокислота или смесь ⩾2 алкансульфокислот с 1—5 атомами С в молекуле). Г. Марголина

33936 П. **Углеводородные композиции. Лусбринк, Сойер** (Hydrocarbon oil compositions. Lusebrink Theodore R., Sawyer Webster M., Jr) [Shell Development Co.], Пат. США 2765221, 02.10.56

Для уменьшения утечки жидких углеводородов через целлюлозные прокладки предлагается добавлять к топливу, кипящему немного ниже 315°, присадку, представляющую собою смесь $C_1 - C_7$-диалкилполисилоксана (I) с вязкостью при 25° 0,65—60 000 *сст* (растворимость 1 вес.% в толуоле) и Р-соединения (II), имеющего ф-лу $P(X)a(OR)b(R)c$, где X O или S. R — одновалентный радикал, включающий С, Н, и Cl (не более 1 атома Cl и $C_1 - C_{10}$), *a* — целое число от 0 до 1 включительно, *b* и *c* целое число 0—3 включительно; сумма *b* и *c* равна 3. Весовое отношение II к I от 10 : 1 до 1000 : 1. Конц-ия I и II в жидком углеводороде от 0,00001 до 0,05 вес.% и от 0,00001 до 1 вес.% соответственно. В варианте патента в бензине содержится 0,00005—0,01 вес.% I с вязкостью при 25° 10—60 000 *сст* и 0,001—0,5 вес.% II. М. Руденко

33937 П. **Композиция смазочного масла** (Composition d'huile re graissage) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1124444, 10.10.56

Композиция (К) масла предназначается для смазки двигателей (Д) внутреннего сгорания с высокой степенью сжатия (СЖ), преимущественно для бензиновых Д со СЖ > 7 : 1. К состоит из минер. смазочного масла (СМ) и ⩾2 присадок (П) разного действия. Для уменьшения нагарообразования в камере сгорания Д, снижающего требуемое октановое число бензина, СМ и комбинация П подбираются с низким числом осмоления (ЧО), чтобы К имела также низкое ЧО, напр. ⩽20, предпочтительно < 10; ЧО определяют как смолистый осадок в *мг* от сожжения 5 *г* К при помощи направленного на К бездымного (водородного) пламени до конца сгорания, СМ применяют, преимущественно, очищенное дистиллятное, не содержащее фракций с т. кип. > 315° (> 300°) при 10 *мм* рт. ст. и имеющее ЧО < 10. Предпочтительные П: вязкостные — олефиновые полимеры с мол. в. 5000—50 000, напр. полиизобутилены с мол. в. 10 000—25 000; детергентные — нейтрализованные (частично или полностью) фосфоросерненные углеводороды, полученные из углеводородов с ЧО < 10 (напр., из полиизобутилена с мол. в. 300—30 000 и нейтрализованные основанием Ва или К, гуанидином или его производным), металлич. соли алкилфенолсульфидов, нефтяные сульфонаты щел.-зем. металлов; антикоррозийные-металлич. соли диалкилдитиофосфатов, терпены, обработанные $P_2S_5$, фосфоросерненные. Бензин для Д должен иметь, предпочтительно, ЧО < 40 *мг* на 200 *г*. А. Равикович

33938 П. **Композиция некорродирующего смазочного масла. Ландис** (Noncorrosive lubricating oil composition. Landis Phillip S.) [Socoby Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2758087, 7.08.56

Композиция состоит из минер. смазочного масла (М) и 2 присадок: 1) продукта р-ции (ПР) (моли) 1 $P_2S_5$ и 2—10 олефинов (I) с мол. в. 135—450 при 100—250° в течение 1—10 час. (в ПР > 25% I), в кол-ве, достаточном для ингибирования окисления М; 2) Zn-таллата (II) в кол-ве 100—200 ч. Zn на 1000 ч S присутствующего ПР. II предотвращает коррозию Cu в присутствии ПР. Как I можно применять додецен-1; фракцию, полученную при парофазном крекинге парафинового масла, содержащую ~ 97% I и имеющую бромное число ~ 86, т-ру кипения в пределах 196—273° и мол. в. ~180; полимербензин (Б) с бромным числом ~121, т-рой кипения в пределах 176—333° и мол. в. ~200. Пример. Для получения ПР (*г*) 720 Б нагревали с 66,6 $P_2S_5$ 6 час. при 190—200°, ПР разогнали до 150° при 1 *мм* рт. ст., получили в остатке 260 ПР, содержавшего 7% Р и 16% S. II получен перемешиванием 2 часа при ~165° под атмосферой $N_2$ 1500 парафинового масла (*г*) (вязкость 22 *сст* при 38°), 1500 таллового масла «Факойль CS» сольвентной очистки (масло содержало ~50% жирных к-т и ~45% смоляных к-т, имело кислотное число 160—180 и йодное число 150—170) и 200 ZnO; отогналось 32 *г* $H_2O$. ПР отфильтровали и получили 3110 50%-ного р-ра II, содержавшего 5,3% Zn. М селективной очистки (вязкость ~41 *сст* при 38°) с добавкой 1% ПР при нагревании с Cu-пластинкой 24 часа при 100° вызвало почернение пластинки, тогда как при дополнительной добавке 165 ч. Zn в виде II на 1000 ч. S ПР дало светлую пластинку. А. Равикович

33939 П. **Смазочные масла для высоких давлений. Фишер, Брандт** (Hochdruckschmiermittel. Fischer Karl A., Brandt Eduard) [Deutsche Erdöl — A.-G.]. Пат. ФРГ 960754, 28.03.57

Смазочные масла для высоких давлений состоят в основном из минер. масла, к которому добавлено ~ 5 вес.% маслорастворимого продукта взаимодействия галоидного соединения Mo с аминами общей ф-лы $(R_{[1,2,3]})_3$, в котором атом Mo непосредственно связан с атомом N и где $R_1$, $R_2$ и $R_3$ — арил-, аралкил- или алкилрадикалы, которые могут быть замещены; алифатич. части радикалов содержат минимум 6 атомов С; $R_1$ и $R_2$ могут представлять собой водород. Пример. К 1 молю молибденпентахлорида, суспендированного в толуоле, постепенно добавляют 2 моля дифениламина и смесь кипятят в течение нескольких часов; коричневый продукт р-ции фильтруют и р-ритель отгоняют. Остаток, представляющий собой темно-серый порошок, нагревают в вакууме до 120° для удаления следов р-рителя; полученный продукт содержит 16,8% Mo. Г. Марголина

33940 П. **Комплексная смазка, содержащая гидрированное касторовое масло. Моруэй** (Complex grease containing hydrogenated castor oil. Morway Arnold J.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2738328, 13.03.56

Патентуется смазка, состоящая в основном из минер. смазочного масла (~80% по весу) и загустителя, представляющего собой смесь мыльно-солевого комплекса (К) (8—35% по весу) и неомыленного гидрированного касторового масла (ГМ) (~2% по весу). Соотношение ГМ и К в загустителе должно быть в пределах от 1 : 4 до 4 : 1, предпочтительно от 1 : 2 до 2 : 1. К представляет смесь соли щел.-зем. металла, предпочтительно Са, низкомолекулярной, монокарбоновой к-ты, предпочтительно уксусной, с 1—6 атомами С и соли того же металла высокомолекулярной карбоновой к-ты, содержащей 12—30 атомов С (предпочтительно 12—22) в молекуле напр. гидрированные к-ты рыбьего жира. ГМ, придающее смазке особую мягкость, приготавливается путем полного гидрирования касторового масла и является высокоплавким воскообразным соединением без запаха и вкуса (главная составная часть его — 12-оксистеариновая к-та). Метод приготовления смазки заключается в смешивании низкомолекулярной к-ты, напр. уксусной, высокомолекулярной к-ты, напр. гидрированной к-ты рыбьего жира и щел-зем. основания, напр., $So(OH)_2$, с минер. смазочным маслом и нагревании всей смеси до т-ры 230—290° для дегидратации указанной смеси и образования К, после чего смесь подвергают охлаждению до т-ры ~ 180° и добавляют ГМ. Затем при охлаждении до 120° добавляют антиоксидант: ~0,5% фенил-α-

нафтиламина. Для приготовления смазки могут употребляться другие стандартные загустители, напр. полиэтилен; могут быть добавлены также агенты, придающие липкость, клейкость (полибутен).

М. Землянухина

**33941 П. Смазочные масла с присадкой. Кликкер, Стивенс** (Lubricant compositions. Klicker James D., Stevens Donald R.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2760935, 28.08.56

Как моющую присадку к смазочному маслу добавляют металлич. соль нафтеноилоксипропионовой к-ты, напр. соль Ca, Ba, Zn, Ni или Pb. Пример. К смеси 1908 *г* нафтеновых к-т (т. кип. 155—171° при 0,3 *мм* рт. ст. и мол. в. 250—272) с эквимолекулярным кол-вом NaOH в 5 *л* $H_2O$ добавили при ~30° и перемешивании эквимолекулярное кол-во лактона β-оксипропионовой к-ты. После стояния в течение ночи к смеси добавили равный объем $H_2O$, нагрели до кипения и смешали с водн. р-ром 497 *г* $CaCl_2$. Выпавшую Ca-соль (I) нафтеноилоксипропионовой к-ты растворили в гексане, промыли $H_2O$ и удалили р-ритель под вакуумом. Получили янтарно-окрашенную полутвердую I. Минер. масло (вязкость 15 *сст* при 99°), содержавшее 9,4% I и 0,76% золы (CaO), испытывали на одноцилиндровом дизеле Лаусона: после 216 час. работы юбка поршня была чистой и не наблюдалось пригорания колец.

А. Равикович

**33942 П. Гидрофобные смазочные материалы на основе окиси кремния, содержащие 1,3-диолы в качестве агентов, предупреждающих желатинирование. Блаттенбергер** (Hydrophobic silica base lubricants containing 1,3-diols as anti-gelation agents. Blattenberger John W.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2752310, 26.06.56

Патентуется консистентная смазка, состоящая из смазочного масла с диспергированным в нем в кол-ве 5—15% загустителем колл. $SiO_2$, с добавкой в качестве агента, препятствующего желатинированию смазки при нагревании, 2,5—10% алифатич. диола с боковой цепью в положении 2, напр. 2-метилпентадиола-2,4 или 2,2-диэтилпентадиола-1,3.

Е. Покровская

**33943 П. Способ диспергирования маслонерастворимых твердых присадок в минеральных маслах. Оберрайт** (Method for incorporating oil-insoluble, solid addition agents in mineral oils. Oberright Edward A.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2758085, 7.08.56

Для диспергирования в минер. масле (М) нерастворимое в нем твердое в-во, применяемое как присадка, в виде окиси или гидрата окиси металла II периодической системы (напр., ZnO или CaO), измельчают до размера частиц ⩽45μ и затем смесь 10—90% этого в-ва и 90—10% связующего парафинового продукта (парафина, пчелиного воска, спермацета, и т. п.) таблетируют. Пример. Для получения частиц размером ⩽45μ $Ca(OH)_2$ измельчили и просеяли через сито 325 меш, полученный порошок перемешивали 0,5 часа с разогретым чешуйчатым парафином с т. пл. ~ 52°; полученные из смеси таблетки содержали 31% $Ca(OH)_2$. При испытании на двигателе Лаусона пенсильванского М SAE-20 добавка в него 1% $Ca(OH)_2$ в виде таблеток повышала чистоту поршня с 65 до 80 оценочных единиц (полная чистота 100). Добавка в то же М 0,5 ZnO в таблетках (40% ZnO) при испытании на том же двигателе повышала чистоту поршня с 77 до 82 и снижало коррозию Cu-Pb-подшипников в ~ 5 раз.

А. Равикович

**33944 П. Способ предотвращения пенообразования. Монсон** (Process for inhibiting foam. Monson Louis T.), [Petrolite Corp.]. Пат. США 2748086; 2748089, 29.05.56

По патенту 2748086 для предотвращения и уменьшения пенообразования в водн. и неводн. средах в процессах нефтепереработки, очистки природных газов и других предлагается использование антипенной присадки в кол-ве не более 1%, представляющей собой эфир алкилдикислоты и полиалкиленгликоля, в котором отношение дикислоты к полиалкиленгликолю составляет от 1,1 до 2,0; алкильные группы содержат от 2 до 3 атомов C, а мол. вес равен от 1500 до 4000, а также от 1000 до 10 000. В частности предлагается использование эфиров алкилдикислот (дигликолевой, малеиновой, адипиновой и щавелевой) и полипропиленгликоля; соотношение между к-той и полипропиленгликолем в полученном продукте должно быть от 1,1 до 2,0, а мол. вес от 1500 до 4000. Получение антипенной присадки производится этерификацией полиалкиленгликолей дикарбоновыми к-тами или их ангидридами. Процесс протекает при нагревании в интервале т-р 100—275° в присутствии в качестве катализаторов серной к-ты, толуолсульфокислоты, сульфо-β-камфорной к-ты и др. Если реагенты кипят при низкой т-ре, процесс проводится в автоклаве. При т-ре кипения компонентов ~200° процесс проводится при атмосферном давлении. В качестве примера получения антипенной присадки может служить этерификация при нагревании ~100° в течение 10 час. полиэтиленгликоля с мол. в. ~1300—1600 с малеиновым ангидридом в присутствии 1,5 *г* *n*-толуолсульфокислоты. Для практич. целей присадка вводится в кол-ве от 0,001 до 0,1%.

Для той же цели по патенту 2748089 предлагается добавка в кол-ве ⩽1% антипенной присадки, представляющей собой оксиалкилированный и ацилированный триэтаноламин или его полимер, у которого один атом H группы OH замещен по крайней мере в одном случае ацильным радикалом монокарбоновой к-ты с 8—32 атомами C. Оксиалкилирование проводится окисью пропилена или же смесью окиси пропилена с окисью этилена, при этом мол. вес полученного продукта должен быть по крайней мере 273, но не более 4000; половина продукта по весу обязательно должна состоять из оксипропиленовых групп $C_3H_6O$. В частности также считается, что замещающий ацил может быть радикалом ненасыщ. алифатич. к-ты, имеющей 18 атомов C, а также ацильным радикалом таллового или касторового масла. Ацилирование триэтаноламина, напр., производится касторовым маслом или рицинолевой к-той при 180—250° в течение 10—25 час. Ацилирование полимера триэтаноламина производится в тех же условиях. Полимер триэтаноламина получается при 200—250° в течение времени от 5 до 20 час. Оксиалкилирование ацилированного триэтаноламина осуществляется в автоклавах при добавке ароматич. р-рителя в присутствии 50%-ного р-ра NaOH при 110—115°. На практике присадка добавляется в кол-ве 0,0001—0,1%.

В. Зрелов

**33945 П. Присадки к смазочным материалам. Фишер, Брандт, Пильграм** (Zusatzstoffe zu Schmiermitteln. Fischer Karl A., Brandt Eduard, Pilgram Kurt) [Deutsche Erdöl-A.-G.]. Пат. ФРГ 960755, 28.03.57

Противоизносные присадки к смазочным маслам, представляющие собой производные арилалкоксидитиофосфорнокислых эфиров тиолтионофосфорных к-т, а также их соли или сульфиды. Присадки добавляются к минер. маслам в кол-ве 0,5—10 вес.% (на масло). Пример: при добавлении к смазочному маслу 3% симметрич. тетрасульфида 0,0-*бис*-[хлорпропил (2)-3-3-дибутокситиолтионофосфорнокислого] эфира тиолтионофосфорной к-ты получают масло, выдерживающее при испытании на машине Виланда нагрузку 1100 *кг/см²*, причем износ вала составляет 0,071 *мм*

(масло без присадки выдерживает нагрузку до 250 *кг/см*$^2$ при износе 0,18 *мм*). Е. Покровская

33946 П. **Антикоррозийная присадка к смазочным маслам. Филдс, Уотсон** (Lubricant. Fields Ellis K., Watson Roger W.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2760932, 28.08.56

Как присадку к минер. смазочным маслам (М) применяют не содержащий практически олефинов продукт р-ции (ПР) при 93—232° Р-сульфида, напр. $P_2S_5$, и фракции (Ф) с т-рой кипения в интервале 93—343°, получаемой из углеводородной части продукта гидрирования СО и содержащей ⩾60% (60—90%) углеводородов и значительное кол-во окисленных соединений, карбоксильных, гидроксильных и карбонильных. Ф может иметь узкие пределы кипения, в интервале т-ры кипения от *н*-гексана до *н*-эйкозана. Ф может быть промыта щелочью. В М добавляют (можно в виде конц. масляных р-ров) 0,001—10% ПР или 0,001—10% ПР и 0,001—10% нейтрализованного продукта р-ции Р-сульфида и полибутилена. Пример. Смесь (*г*) из 140 Ф С10, промытой щелочью, и 66 $P_2S_5$ перемешивали 2 часа при 149—163° в атмосфере $N_2$, получили 194 профильтрованного ПР в виде светло-коричневого подвижного масла, содержавшего 6,72% Р и 16,74% S. ПР в М действует как антикоррозийная присадка и ингибирует коррозию Ag, Cu и Pb. А. Равикович

33947 П. **Присадки к смазочным маслам. Хофф, Уотсон, Филдс** (Lubricants. Hoff Melvern C., Watson Roger W., Fields Ellis K.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2758089, 7.08.56

Присадку (П) для сверхвысоких давлений получают путем р-ции при т-ре от —4° до +93° между 1) соединением Mo или V, способным в условиях р-ции переходить в окись, 2) $H_2O_2$ и 3) не нейтрализованным продуктом (НП) р-ции Р-сульфида с углеводородами, напр. $P_2S_5$ с сополимером бутилена и изобутилена; на 1 ч. Mo-V-соединения берут 1—40 НП и 0,05—$4H_2O_2$. Можно применять сульфиды и окиси Mo и V или соли молибденовой и ванадиевой к-т со слабыми основаниями, с константой диссоциации $\leqslant 1 \times 10^{-3}$. П добавляется к минер. смазочному маслу в кол-ве 0,05—15% на смесь. Пример. НП получили нагреванием (в ч.) 85 полиизобутилена (средний мол. в. 780, вязкость 219 *сст* при 99°) и 15 $P_2S_5$ 6 час. при 204°, продукт р-ции гидролизовали паром при 204°, развели маслом до 60%-ной конц-ии и профильтровали. К перемешиваемой смеси из 332 60%-ного НП, 175 $C_6H_6$ и 19 $MoO_3$ прилили по каплям в течение 2 час. 72 30%-ного $H_2O_2$, в результате экзотермич. р-ции т-ра поднялась до 43—52°; смесь затем нагревали 2 часа с обратным холодильником, слили р-р с осадка и отогнали $H_2O$ и $C_6H_6$. Получили 350 ч. П, содержавшей 4,86% Mo и 1,87 Р. При испытании на машине трения Олмен смазочное масло с 1% П выдерживало нагрузку 8,2 *кг*, тогда как без П не выдерживало 3,6 *кг*. А. Равикович

33948 П. **Ингибитор ржавления в минеральном масле. Матушак** (Rust inhibitor. Matuszak Alfred Henry) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2759894, 21.08.56

Как присадку к минер. смазочному маслу, ингибирующую ржавление, добавляют 0,1—10% (на смесь) маслорастворимого продукта (П), получаемого р-цией между эквимолекулярными кол-вами хлористого олеила (I) и триметилоламинометана (II) $(CH_2OH)_3CNH_2$ в присутствии достаточного кол-ва пиридина (III) для связывания выделяющегося при р-ции HCl (50—60° в течение ⩾15 мин.), III и солянокислый III удаляют из продукта р-ции. Пример. К 30,3 *г* II и 400 *г* III при 50—60° и при перемешивании в токе $N_2$ добавили 72,5 *г* I в течение 15 мин. Из реакционной смеси отогнали III нагревом до ∼80° при давл. ∼160 *мм* рт. ст. и остаток р-ции в 250 *г* толуола, промыли от HCl и удалили толуол перегонкой при давл. 20 *мм* рт. ст., в остатке получили темно-красный прозрачный II. Мидконтиненское масло с вязкостью 25 *сст* при 99°, содержавшее 1% П, испытывалось 8 час. на одноцилиндровом двигателе авиационного типа (5,7 *л, с.*, 2400 об/мин); после испытания стальной цилиндр двигателя выдерживался во влажной камере с переменной т-рой 22—32° и относительной влажностью 94—53% (имитация тропич. климата): через 10 суток поржавело 2,5% площади цилиндра, тогда как при испытании на том же масле без П — 45%. А. Равикович

33949 П. **Присадки, понижающие температуру застывания смазочных масел. Холлидей** (Modified polymeric pour point depressants. Hollyday William C.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2749312, 5.06.56

Присадка, добавляемая к минер. маслу в кол-ве, напр., 0,001—10 вес.% (на смесь), является продуктом р-ции (ПР) 1) алифатич. моноамина с 6—20 атомами С (первичного вторичного или третичного, или их смесей) и 2) полимера хлористого винила или сополимера (СП) хлористого винила и винилацетата, имеющих общую ф-лу $(CH_2CHCl)_x — (CH_2CHZ)_y$ —, где Z—Cl или [$CH_3C(O)O$—], *x* и *y* — целые числа. При р-ции выделяется HCl и ПР содержит виниламиновые группы [—$CH_2C(NHR)CH$—]. ПР имеет мол. в. 3000—100 000 и маслорастворим. Пример. Смесь 300 *мл* $CH_3OH$ (I), (*г*) 30 продажного СП, содержащего ∼50% Cl, и 90 смеси первичных алкилмоноаминов со средним мол. в. 200, в которых алкилы получены из к-т кокосового масла, нагревали 15 час. с обратным холодильником, затем I выпарили, остаток нагревали 1 час при 149° и после охлаждения растворили в гексане, р-р промыли 20%-ным NaOH, гексан выпарили и остаток проэкстрагировали I. Из экстракта получили 68 непрореагировавших аминов и 1,9 СП, выход ПР, нерастворимого в I, 35; ПР содержал 3,34% N и 14,2% Cl. Добавка 0,02% ПР к мидконтинентскому маслу SAE-20 понизила его т. заст. с —9° до —26°. А. Равикович

33950 П. **Присадки для стабилизации запаха смазочных масел. Бартлсон, Олфорд** (Odor stabilized lubricating oil additives. Bartleson John D., Alford Harvey E.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2744068, 1.05.56

Метод приготовления присадки для стабилизации запаха смазочных масел состоит в образовании присадки путем взаимодействия минер. смазочного масла (напр., селективной очистки SAE 10) с 2—10% $P_2S_5$ (напр., 3,75%) при 120—230° (150°) в течение 0,5—10 час. (5 час.); в обработке присадки 0,25—5,0% ∼1%) чешуйчатой KOH, содержащей ∼15% воды, в течение 0,5—5 час. (1 часа) при 65—205° (120°); в последующей обработке $SO_2$ под давлением в присутствии небольшого кол-ва воды (∼0,25%) для поглощения $SO_2$ ∼1,9 вес.% для придачи присадке стойкости к выделению $H_2S$. Г. Марголина

33951 П. **Синтетическое смазочное масло. Матушак, Бартлетт, Моруэй** (Synthetic lubricating composition. Matuszak Alfred H., Bartlett Jeffrey H., Morway Arnold J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2757139, 31.07.56

Патентуется смазочное масло с т. заст. < 2°, т. всп. > 191° и вязкостью 2—13 *сст* при 99°, состоящее из эфира $RCOOR^1$, где R и $R^1$ — алкилы, один из которых имеет 8—18 атомов С и прямую цепь, а другой 12—28 атомов С, из которых 4—14 находятся в одной главной боковой цепи. Пример. Смесь из 121,2 *г* спирта $C_{16}$, полученного димеризацией спирта с разветвленной цепью $C_8$ оксо-синтеза, 115 *г* жирных к-т

кокосового масла, 1,2 *г* катализатора — $NaHSO_4$ и 75 *г* толуола нагревали с обратным холодильником 90 мин. при 140—161°, при этом отогналось 9 *мл* $H_2O$; продукт р-ции разбавили 200 *г* гексана, промыли 2%-ным водн. р-ром $Na_2CO_3$, $H_2O$ и перегнали, получили 188 *г* эфира с т. кип. 185—195°/0,05 *мм* рт. ст., который имел: вязкость 3,51 *сст* при 99°, 2623 при —40°, индекс вязкости 128, т. заст. —51° и т. всп. 218°.

А. Равикович

33952 П. **Консистентная смазка, содержащая избыток гидроокисей щелочных металлов, для работы в широких температурных пределах.** Дилуэрт, Эккерт, Коппок (Wide temperature range alkali metal grease containing excess alkali metal hydroxides. Dilworth John P., Eckert George W., Coppoc William J.) [The Texas Co.]. Пат. США 2755247, 17.07.56

Консистентная смазка для работы в широком температурном интервале для шарикоподшипников характеризуется высокой т-рой каплепадения, хорошей стабильностью к окислению и хорошими низкотемпературными качествами. Состав (%): мыло щел. металлов 15—25, минер. масло 60—80, едкая щелочь 1,7—2,3. Способ приготовления смазки: смешение мылообразующего продукта (йодное число 90—130) с минер. маслом, добавка к смеси едкой щелочи в стехиометрич. кол-ве, требуемом для омыления, плюс избыток 1,7—2,3% в готовой смазке; омыление смеси, нагрев до 249—288°, поддержание этой т-ры в течение 2,5—5 час., слив смазки при 260°, быстрое охлаждение и перетирание охлажд. смазки. В частности, применяются Na-мыла смеси менхаденового жира и гидрированных жирных к-т рыбьего жира в отношении 3 : 1. Варианты состава смазки: добавление от 0,25 до 4% соли нефтяной сульфокислоты и 1—10% дифениламина или стеарата алюминия. Последние добавляют при 260° перед охлаждением готовой смазки. С. Розеноер

33953 П. **Способ и устройство для удаления воздуха из консистентных смазок.** Хаузер (Verfahren und Vorrichtung zum Entlüften von Schmierfett. Hauser Paul) [Fryma-Maschinenbau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 960758, 28.03.57

Для удаления воздуха из консистентной смазки она в виде нитей пропускается через вакуум-камеру (К). Последняя имеет форму трубы, к верхней части которой присоединена воронка, к суженной части — фланец. В поперечном сечении К имеется пластина с отверстиями, через которые продавливается консистентная смазка. Пластину можно менять и передвигать вдоль К. Пластина поддерживается на подвешенных в К болтах с нарезками, вместе с которыми может двигаться в осевом направлении и выниматься из К. Приведена схема устройства. Г. Марголина

33954 П. **Метод и аппаратура для анализа углеводородных газов.** Хатчинс, Миллер (Method of and apparatus for analyzing hydrocarbon gases. Hutchins Joseph W., Miller Elmer C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2765409, 2.10.56

Анализируемую смесь углеводородных газов пропускают через колонку (К) с твердым сорбентом. Компоненты смеси селективно адсорбируются в К, вследствие чего в выходящем из К газовом потоке (ГП) они появляются в порядке возрастания числа атомов С в молекуле. Состав газа определяется сравнением изменения интенсивности луча радиации (ЛР), пропускаемого через ГП, с кривыми, полученными этим же методом для смесей известного состава или с теоретич. кривыми. Предлагается в качестве ЛР использовать ИК-лучи. Определение состава смеси можно вести по времени, необходимом для последовательного насыщения сорбента компонентами анализируемой смеси; конец насыщения сорбента компонентом определяется также с помощью ЛР по появлению этого компонента в ГП. Метод может быть дополнен замером т-ры в верхней части К. Предлагается также природный газ, после удаления из него $CO_2$, $H_2S$ и $H_2O$, пропускать через К с постоянной скоростью ступенями. При появлении в ГП индивидуального компонента подача газа прекращается, а сорбент отгоняется для определения углеводородных компонентов, сорбированных на нем. Анализироваться могут природный газ, газы крекинга, не содержащие непредельных углеводородов.

С. Гудков

---

**См. также:** Материалы майского Пленума ЦК КПСС 31307, 31308. Общие вопросы 31335. 31337. Происхождение нефти 32092, 32093. Битумы 32860. Переработка нефти 32731, 32733, 32738. КИП 32780, 32782. Коррозия 32822, 32823, 32835, 32867, 32886—32890. Химич. процессы в двигателях 32241. Сточные воды нефтепереработки 32936, 32941, 32942. Техника безопасности на нефтеперерабат. з-дах 33024, 33029. Анализ газов 32187. Ядерное горючее 33039, 33040, 33043

## ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

33955. **Кислотные группы в древесине.** Тимелль (The acyl groups in wood. Part I. The formyl groups. Timell T. E.), Svensk papperstidn, 1957, **60**, № 20, 762—766 (англ.; рез. шведск., нем.)

Исследовано 14 образцов древесины разных пород на содержание ацетильных и формильных групп параллельно двумя методами. По методу Фрейденберга и Гарднера образец кипятят со спирт. р-ром *p*-толуолсульфоновой к-ты, образующийся этиловый эфир уксусной к-ты отгоняют в титрованный р-р щелочи (взятый в избытке) и по расходу щелочи на омыление эфира определяют кол-во образовавшейся уксусной к-ты (оттитровывание избытка щелочи 0,1 н. HCl р-ром). По методу Whistler'а и Jeanes'а образец древесной муки, высушенный над $P_2O_5$ в вакууме, нагревают с р-ром метилта Na в абсолютно безводн. $CH_3OH$. Определение муравьиной к-ты проводят с $HgCl_2$. Содержание ацетильных групп в древесине при определении по обоим методам одинаково. При кислом омылении определяют большие кол-ва муравьиной к-ты. Некоторые древесины (необработанные) не содержат вовсе или содержат очень малые кол-ва формильных остатков в виде эфиров. Муравьиная к-та образуется из углеводов при действии на них к-т и оснований. А. Закощиков

33956. **Распределение экстрагируемых кислот в ольхе** (*Alnus incana*), **сосне** (*Pinus silvestris*), **ели** (*Picea excelsa*) **и можжевельнике** (*Juniperus communis*). Перила, Маннер (On the location of the acid extractives of the alder (*Alnus incana*), pine (*Pinus silvestris*), spruce (*Picea excelsa*) and juniper (*Juniperus communis*). Perila Olaci, Manner Paavo), Paperi ja puu, 1956, **38**, № 10, 499-503 (англ.)

Срезы указанных древесин толщиной 0,02 *мм* высушивали над $P_2O_5$ и погружали на 24 часа в 1,5% водн. р-р лактата Bi, затем промывали водой, обрабатывали в продолжение 6 дней эфиром (висмутовые соли смоляных к-т растворимы в эфире) и окрашивали суданом III (методика описана). Этим методом возможно определять миним. конц-ии каприловой, пальмитиновой и линолевой к-т (соответственно 0,006, 0,003 и 0,002 *мг*/*мм*³). В древесине ольхи и можжевельника жирные к-ты отлагаются главным образом в клетках сердцевинных лучей, в древесине ели и сосны — в клетках смоляных каналов. Н. Рудакова

33957. **Экстрактивные вещества из ядровой древесины калифорнийского кедра *Libocedrus decurrens*. III. Открытие нового фенольного эфира, либоцедрола и его *n*-метокситимол-комплекса. Заварин, Андерсон** (Extractive components from incense — cedar heartwood (Libocedrus decurrens Torrey). III. Occurrence of libocedrol, a new phenol ether, and its *p*-methoxythymol addition complex. Zavarin Eugene, Anderson Arthur B.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 6, 788—796 (англ.)

Либоцедрол ($C_{22}H_{30}O_4$, т. пл. 87—88°), изолированный из ядровой древесины ароматного кедра, содержит одну фенольную группу, две группы $OCH_3$ и один эфирный кислород. Оптически неактивен. Он окисляется $Fe_2(SO_4)_3$ в хинон (т. пл. 95—96°), содержащий один метоксил, легко окисляющийся перекисью водорода в щел. среде в *n*-метокситимол. Часть II см. РЖХим, 1957, 39445. М. Чочиева

33958. **Экстрактивные вещества древесины. Часть 3. Ядровая древесина *Pinus pumila* Regel. Кондо, Ито, Миёси** (Kondo Tamio, Ito Hiroyuki, Miyoshi Tomozo), Нихон ногэй кагаку кайси. J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, **29**, № 2, 110—112 (японск.; рез. англ.)

Из указанной древесины выделены: хризин, тектохризин, пиноцембрин, монометиловый эфир пиносильвина и монометиловый эфир дигидропиносильвина.

Э. Тукачинская

33959. **Экстрактивные вещества древесины. Часть 4. О компонентах ядра древесины *Aesculus turbinata* Blume. Кондо, Фурудзава.** (Kondo Tamio, Furuzawa Nobue), Нихон ногай кагаку кайси. J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, **29**, № 12, 952—954 (японск.; рез. англ.)

При исследовании компонентов ядровой древесины *Aesculus turbinata* Blume были выделены и идентифицированы β-ситостерины и глюкозид фраксин. С помощью хроматографии на бумаге были обнаружены эскулетин, фраксетин (продукты расщепления глюкозидов эскулина и фраксина) и глюкоза.

В. Высотская

33960. **Состав углеводов десяти североамериканских пород древесины. Таймелл** (Carbohydrate composition of ten North American species of wood. Timell T. E.), Tappi, 1957, **40**, № 7, 568—572 (англ.)

Исследовался состав углеводов древесины осины (*Populus tremuloides*), бука (*Fagus grantifolia*), березы (*Betula papyrifera*), красного клена (*Acer rubrum*), бальзамич. пихты (*Abies balsamea*), восточного белого кедра (*Thuja occidentalis*), гемлока (*Tsuga canadensis)*, сосны *(Pinus banksiana)*, ели *(Picea glauca)* и лиственницы *(Larix larcina)*. В древесине лиственных пород найдено 1% галактана. 45—47% глюкана, 2—3% маннана, 0,5% арабана и 16—25% ксилана. В древесине хвойных соответственно (в %): 1—2, 45—47, 8—13, 1—1,5 и 4—7 тех же углеводов. Содержание «чистой» α-целлюлозы в холоцеллюлозе из лиственных пород ~41 и из хвойных 41—45%. Холоцеллюлоза осины содержит макс. кол-во α-целлюлозы (53,0%). Сахара определяли спектрографически. В гидролизатах из всех пород древесины имеются моно- и биуроновые к-ты, также следы метилуроновых к-т. В березе содержатся 3 уроновые к-ты — D-галактуроновая, 4-0-метил-D-глюкуроновая и 2-0-(4-0-метил-α-D-глюкуронозил)-D-ксилоза. Содержание уронидов у всех пород одинаково (3—4%). А. Закощиков

33961. **Химический состав древесины ново-зеландской сосны *Pinus radiata*. I. Суммарный анализ и предварительное изучение гемицеллюлоз. Браш, Уайз** (The chemistry of New Zealand grown Pinus radiata. I. Summative analyses and preliminary studies on the hemicelluloses. Brasch Donald J., Wise Louis F.), Tappi, 1956, **39**, № 8, 581—588 (англ.)

При экстракции двух образцов древесины *Pinus r.* эфиром и смесью спирта и бензола извлечено ~2% в-в от веса древесины, при последующей экстракции холодной водой извлекается ~0,5—0,6% экстрактивных в-в. Методом хроматографии в них обнаружены *l*-арабиноза и *d*-галактоза, содержащиеся в древесине в виде арабогалактана, а также глюкоза, фруктоза и сахароза. Остаток после экстракции содержит (в %) (определение по методам Tappi): золы ~0,2, ацетильных групп ~1,4, лигнина ~26,5, α-целлюлозы ~54,7 и гемицеллюлоз ~16,3. При помощи хроматограмм, полученных по нисходящему методу, в гемицеллюлозах обнаружена к-та В, являющаяся 4-0-метил-D-глюкуроновой к-той, и к-та С, являющаяся 3-α-(4-0-метил-D-глюкуронозил)-D-ксилозой. К-та Д является 2α-(4-0-метил-D-глюкуронозил)-D-ксилозой. К-та Е при гидролизе с разб. HCl дает ксилозу, 4,0-метил-D-глюкуроновую к-ту и Д. Следовательно к-та Е, по-видимому, является альдотри- или альдотетрауроновой к-той, связанной глюкозидной связью со вторым атомом ксилозы. К-та А является лактоном или каким-либо другим продуктом дегидратации альдобиуроновой к-ты.

А. Закощиков

33962. **Связь между окраской и содержанием железа в древесине дуба из района Шпессарт. Верман** (Beziehungen zwischen Farbe und Eisengehalt von Traubeneichenholz aus dem Spessart. Wehrmann J.), Holz Roh- und Werkstoff., 1957, **15**, № 8, 325—327 (нем.; рез. англ.)

Образцы тщательно измельчали, соблюдая предосторожности во избежание попадания частиц тяжелых металлов, озоляли, в р-ре золы содержание металлов определяли фотометрически. Кол-во Fe, в 18 исследованных образцах дуба разной окраски, 1,0—2,1, Mn 37—11, Cu 0,7—1,3 *мг/кг*. Ясно выраженной связи между цветом древесины и содержанием в ней Fe не обнаружено. Н. Рудакова

33963. **Сорбция щелочи лигнином, холоцеллюлозой и древесиной ели. Скритон, Мейсон** (Sorption of alkali on spruce lignin, holocellulose and wood. Screaton R. M., Mason S. G.), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 10, 379—387 (англ.; рез. шведск., нем.)

Сорбцию лигнином (Л) ели NaOH, KOH и LiOH из водн. р-ров изучали с помощью измерения изотерм сорбции, теплот сорбции и набухания при комнатной т-ре. Л был выделен из еловой древесины периодатным способом. При малых конц-иях щелочей до 9% LiOH, до 6,5% NaOH и до 10,5% KOH (по весу) все три щелочи сорбировались приблизительно в одинаковых кол-вах, при более высоких конц-иях три изотермы расходились. Суммарные теплоты сорбции и набухания имели такую же общую тенденцию. Изучена также сорбция и теплота сорбции NaOH древесиной ели и холлоцеллюлозой. И в том и в другом случае результаты сорбции соответствовали изотерме адсорбции Фрейндлиха, но данные по теплотам указывали на более сложный процесс. При низких конц-иях NaOH кол-во сорбируемой щелочи и теплота сорбции больше для Л и холоцеллюлозы, чем для цельной древесины. В. Высотская

33964. **Химия лигнина (1943—1954). Гаррис** (Highlights in the chemistry of lignin, 1943—1954. Harris Elwin E.), Forest Prod. J., 1955, **5**, № 1, 26—31 (англ.)

Обзор. Библ. 79 назв. Э. Т.

33965. **О механизме цветной реакции лигнина. IV. Цветная реакция по Кроссу-Бивену лигнина из древесины твердых пород. Мигита, Накано, Окада, Охаси, Ногути** (Migita Nobuhiko, Na-

kano Junzo, Okada Tatumi, Ohashi Goro, Noguchi Masao), Нихон рингаккайси, J. Japan Forest Soc., 1957, 37, № 1, 26—34 (японск.; рез. англ.)

Для изучения механизма р-ции синтезированы и испытаны 5-хлорванилин, 6-хлорванилин, 5,6-дихлорванилин, 4-хлорпирогаллол, 4,5- или 4,6-дихлорпирогаллол, метиловый эфир 4,5- или 4,6-дихлорпирогаллола-1, метиловый эфир трихлорпирогаллола, метиловый эфир монохлоргалловой к-ты, метиловый эфир дихлор-4-метилгалловой к-ты, дихлорсиреневая к-та, дихлортриметилгалловая к-та и дихлор-2,3,4-триокси-5,6-дихлорацетофенон, трихлорпирогаллол, дихлоргалловая к-та, метиловый эфир дихлоргалловой к-ты. Показано, присутствием каких групп и элементарных звеньев обусловливается цветная р-ция лигнина. Предыдущее сообщение см. Bull. Tokyo. Univ. Forests, 1952, 43, 139. Э. Тукачинская

33966. **Рациональное использование древесины. Калниньш А. И.,** Latv. PSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 10, 147—152

Указаны основные направления использования древесины и древесных отходов. А. Х.

33967. **Изменения выходов продуктов при сухой перегонке дерева в зависимости от качества исходного материала и от системы конденсации. Сурна, Калниньш** (Koksnes sausās pārtvaices produktu iznākumu izmaiņas atkarībā no izejmateriala kvalitates un kondensacijas sistemas. Surna J., Kalninš A.), Mežsaimniecības Problemu Inst. raksti. LatvPSR Zinātņu Akad., Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, 13, 33—47 (лат.; рез. русск.)

Отходы фанерных з-дов являются наиболее подходящим сырьем для з-дов сухой перегонки в Латвии. Непрерывная работа последовательно включаемых реторт с внутренним обогревом увеличивает выход продуктов и интенсивность пирогенетич. разложения древесины. Длительность процесса сухой перегонки и расход топлива увеличиваются с увеличением влажности обугливаемой древесины, а выход ценных продуктов пиролиза древесины снижается. Улавливание жидких продуктов пиролиза древесины облегчается при введении рациональной системы конденсации (применение для циркуляции парогазов двухступенчатого вентилятора, спец. скрубберов с наклонными полками). Наибольшее кол-во летучих к-т образуется, когда т-ра отходящих из реторты газов достигает 200—240°, растворимой смолы — 200—280°, метилового спирта и осадочной смолы ~350°. А. Хованская

33968. **О составе смолистых продуктов термического разложения ксилана. Сергеева, Гроскауфманис, Эриньш** (Par ksilana termiskās sadales darvas produktu sastāvu. Sergejeva V., Groskaufmanis A., Erinš P.), Mežsaimniecības Problemu Inst. raksti. LatvPSR Zinātņu Akad., Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, 13, 49—56 (лат.; рез. русск.)

Вещества эфирорастворимой части смолистых продуктов термич. разложения ксилана фракционировали под вакуумом на колонке высотой 250 *мм* и диам. 4 *мм*, наполненной металлич. спиральной проволокой на узкие фракции. Каждую из полученных фракций вновь фракционировали с применением метода хроматографич. адсорбции. Получены кривые УФ-спектров поглощения. Установлено, что в смоле, образующейся при термич. разложении ксилана, имеются одноатомные фенолы и ароматич. углеводороды, как с насыщенными, так и с ненасыщенными боковыми цепями; ароматич. карбоновых к-т смола не содержит. А. Хованская

33969. **Улавливание низкокипящих продуктов пиролиза древесины в пенном аппарате. Катунин В. Х., Гуляев Б. Н.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 4, 8—10

Пенный аппарат улавливает водой метанол и ацетон при содержании их в парогазовых смесях до 4 *г/м*$^3$. К. п. д. полки аппарата достигает 0,97—0,98. При пенном способе обработки парогазов, содержащих метанол и ацетон, применяется невысокая степень орошения абсорбентов. В произ-ве формалина и при сухой перегонке древесины можно использовать двухи трехполочные пенные аппараты, обладающие вследствие высокого к. п. д. полки небольшим сопротивлением газовому потоку (≤120—180 *мм* вод. ст.). А. Х.

33970. **Получение метанола высокой степени чистоты из технического древесного спирта. Ремизов В. Л.,** Хуасюэ шицзе, 1955, № 9, 447 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 30858. Э. Т.

33971. **О фракционном и химическом составе пиролизной сосновой смолы. Петрович И. А.,** Уч. зап. Гомельского гос. пед. ин-та 1957, вып. 5, 181—198

Проведена вакуумная (2—3 *мм*) фракционированная разгонка трех различных образцов сосновой смолы. Начальная т-ра кипения смолы 150—165°, конечная т. кип. 400—438°; выход смоляных масел 63—79%, остаток 17,88—33,96%, потерь 1,7—3,1%. Состав дистиллята (в %): к-т 33,5—43,2; фенолов 7,8—14,8, нейтр. в-в 42,5—47,7. До 224° фенолов отгоняется 2,95%, в пределах 224—369° ~10,8%; при этих же т-рах нейтр. в-в отгоняется соответственно ~6,6 и 21,5%; к-т ~2,27 и ~2,13%. В остатке смоляные к-ты составляют ~26,3%. А. Хованская

33972. **Получение антиокислителя из пиролизной сосновой смолы и его стабилизирующие свойства. Петрович И. А.,** Уч. зап. Гомельск. гос. пед. ин-т, 1956, вып. 3, 197—208

Описана предложенная автором схема получения антиокислителя и смазочных масел из сосновой смолы. Выход антиокислителя составляет 17—18% от исходной сырой смолы. А. Хованская

33973. **Теория отбора проб и ее применение в лесохимии. Снесарев К. А.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 7, 8—10

33974. **Точность определения влажности свежесрубленной древесины при помощи электрического детектора. Мак-Алистер, Майерс** (The accuracy of an electric moisture detector in green wood. McAlister Robert H., Myers Robert L.), J. Forest. Prod. Res. Soc., 1954, 4, № 6, 417—421 (англ.)

33975. **О некоторых реакциях окисления при использовании скипидара. Бхусан, Захир** (Some oxidation reactions in turpentine utilization. Bhusan Bharat, Zaheer Husain S.), Chem. Age India, 1955, 6, № 1, 65—69 (англ.)

33976. **Экстрактивные вещества южной смолистой древесины. Уокап, Раш, Хейвуд** (The extractives of southern gum woods. Walkup John H., Rush R. I., Haywood Gerald), Tappi, 1956, 39, № 6, A190—A193 (англ.)

В экстрактах, полученных путем последовательной обработки воздушно-сухих опилок *Liquidambar styraciflua, Nyssa sylvatica, Nyssa equatica*, этиловым эфиром и этиловым спиртом, содержатся к-ты, имеющие более чем одну двойную связь, но к-ты типа абиетиновой отсутствуют. Разработана схема определения содержания свободных и связанных к-т, нейтр. в-в и неомыляемых. Н. Руданова

33977. **Проблема влажности и степени измельчения осмола в процессе экстракции. Сивек** (Zagadnienie widgotności i stopnia rozdrobnienia karpiny w procesie ekstrakcji. Siwek Kazimierz), Przem. drzewny, 1957, 8, № 7, 20—24 (польск.)

Изучено в лабор. и заводских условиях влияние

влажности и измельчения, а также продолжительности экстракции осмола на выход канифоли. Выход канифоли соответственно увеличивается: при уменьшении влажности стружки с 31,3% до 17,2% — на 30,6%; при уменьшении размера стружки с 25 до 10—15 *мм* — на 15%. Намечены организационные и технологич. мероприятия, необходимые для повышения выхода канифоли. Я. Штейнберг

33978. **Ароматизация пневого скипидара. Плюснин В. Г., Черткова С. И., Бабин Е. П., Михайлова М. А.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 911—917

При дегидрогенизации пневого скипидара (т. кип. 138—207°, $n^{20}D$ 1,4770, $d_4^{20}$ 0,8627) при 425° над активированным углем и при объемной скорости подачи 0,5—2,5 получен цимол, ароматич. соединения более легкие, чем цимол и непредельные соединения. Катализат, полученный при 580°, содержал также много непредельных соединений. Максим. выход низкокипящих ароматич. в-в, названных «уратолом», может быть доведен до 50%. Очистку катализата производили $H_2SO_4$ различной конц-ии и 10%-ной HF (I). Из катализата, освобожденного от олефинов, выделены бензол, толуол и ксилол в кол-ве соответственно 0,45, 7,1 и 15,7% по отношению к скипидару. Для получения стабильного «уратола» рекомендована 80%-ная $H_2SO_4$. I является хорошим катализатором при очистке ароматич. углеводородов от непредельных соединений. I может быть при этом полностью регенерирован. «Уратол» может быть использован как высокооктановая добавка к авиационным бензинам. А. Хованская

33979. **Вспениватели из отходов смолоскипидарного производства. Морозова О. В., Баюла А. Г., Винокурова Е. А., Козлов В. Н.,** Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1957, № 8, 10—12

Описана схема выделения из хвостовой фракции сухоперегонного кедрового скипидара-сырца масел, обогащенных терпеновыми спиртами. Лучшими вспенивающими свойствами обладали масла, содержащие наибольшее кол-во терпеновых спиртов и наименьшее фенолов и к-т. А. Хованская

33980. **Обработка строительных лесоматериалов на месте. Ричардсон** (In situ treatment of building timber. Richardson S. A.), Timber Technol., 1957, 65, № 2221, 567—569 (англ.)

Строительные материалы обрабатывают на месте. Приведены требования, которыми должны обладать средства, применяемые для защитной обработки древесины на месте (действие в течение длительного периода времени, невоспламеняемость, сохранение цвета древесины, антикоррозийность по отношению к металлам и т. д.). Рекомендуются: ДДТ, gamma В. Н. С. и др. Описаны способы нанесения защитного покрытия и дано экономич. обоснование. А. Сафьян

33981. **Предохранение шпал маслом каменноугольной смолы. Маллизон** (Der Schwellenschutz mit Teeröl, mit den Augen eines Chemikers gesehen. Mallison H.), Eisenbahningenieur, 1956, 7, № 7, 162—164 (нем.)

Обзор по вопросу применения указанных масел для консервирования, состав и качество каменноугольных креозотовых масел; методика. Библ. 14 назв. Н. Рудакова

33982. **Креозотовое масло отечественного производства (Югославия) из каменноугольной смолы для пропитки древесины. Симич** (Kreozotno ulje domaćeg porekla iz katrana kamenog uglja za impregnaciju drva. Simić Miloš), Železnice (Jugosl.), 1957, 13, № 10, 19—22 (сербо-хорв.)

Полученное креозотовое масло имело следующие показатели: уд. вес при 20° 1,105; содержание влаги 0,3%; пековый остаток 0,9; в-в нерастворимых в бензоле 0,11%; т-ра вспышки по Мартенс — Пенскому 113°. Приведен фракционный состав и вязкость по Энглеру при 20, 30, 50, 70, 110°. А. Хованская

33983. **Об обработке дерева радиоактивными веществами. Рейссе** (Zur Frage der Golzimprägnierung mit radioaktiven Tränkstoffen. Reusse W.), Holz Roh- und Werkstoff, 1957, 15, № 3, 125—128 (нем.; рез. англ.)

Приведены данные о летальных дозах β-излучения радиоактивных элементов, напр. $Co^{60}$, для ряда бактерий и насекомых, в частности для Lyctus planicollis, разрушающего строительную древесину и мебель. Для пропитки древесины (напр., мачт линий передач) наиболее пригоден радиоактивный изотоп $Sr^{90}$ с периодом полураспада 20 лет. Изучено распределение активности в толще пропитанного дерева. Ввиду относительно высокой устойчивости вредителей древесины к радиоактивным излучениям необходимые летальные дозы настолько велики, что излучение пропитанной древесины в окружающее пространство (на расстояние 1,3 *м* при пропитке $Sr^{90}$) становится опасным для человека и животных, особенно для рабочих, занятых пропиткой, складыванием в штабели и т. п. Ю. Вендельштейн

33984. **Пропитка узкоколейных шпал. Лекторский Д. Н., Бабочкин П. Н.,** Лесн. пром-сть, 1957, № 12, 15

Пропитано водныщел. р-рами газогенераторной смолы 98 сухих и сырых сосновых узкоколейных шпал длиной 1,5 *м* и толщиной 12 *см*. Ширина верхней постели шпал 10 *см*, нижней 26 *см*. Эти шпалы вместе с непропитанными (контрольными) уложены в железнодорожный узкоколейный путь. А. Х.

33985. **Сравнительные опыты по сжиганию непропитанной и пропитанной огнезащитными средствами древесины. Херциг, Манг** (Vergleichende Brandversuche an ungetränkten und mit Feuerschutzmittel getränkten Hölzern. Herzig Julius, Mang Otto), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, 13, № 2, 64—70 (нем.)

33986. **Об учете сырья и качественных показателях в гидролизной промышленности. Чирков А. Б.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 6, 24—25

33987. **Из опыта пуска Краснодарского гидролизного завода. Лапшин Ф. С., Ширяев В. И.,** Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1957, № 8, 20—21

Завод работает на основе двухфазного метода гидролиза (I фаза — пентозный, II фаза гексозный гидролизы). Технологич. схемой з-да предусмотрены: непрерывная нейтр-ция гидролизата, трехступенчатое его испарение, охлаждение сусла после отстоя в трехступенчатой вакуум-охладительной установке. При режиме гидролиза лузги с сухим ее прогревом выход спирта из 100 *кг* сбраживаемого сахара достигает 55 *л*, процент сбраживаемых сахаров — 71,5. А. Хованская

33988. **Конференция, посвященная осахариванию древесины. Адамик** (Tagung über neuzeitliche Erkenntnisse auf dem Gebiete der Holzverzuckerung. Adamik K.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1955, 9, № 3, 62—66; № 4, 87—92 (нем.)

33989. **Кукурузная кочерыжка — ценное сырье для гидролизных заводов. Мартис Н. Б.,** Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1957, № 8, 25—26

33990. **Некоторые вопросы гидродинамики перколяционного гидролиза. Беляевский И. А., Гринштейн И. М., Эпштейн Я. В.,** Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1957, № 8, 6—10

Показано, что скорость выдачи гидролизата (ГЛ) определяется геометрич. формой гидролизаппарата и расположением фильтрующих устройств, гранулометрич. составом сырья и наличием самоиспарения жидкости в слое гидролизуемого материала. Распределение скоростей фильтрационных потоков в гидролиз-

аппаратах неравномерно и это влияет на полноту вытеснения ГЛ из внешних пор гидролизуемого материала и на выход сахара. Введен показатель, названный коэф. вытеснения, характеризующий конструкцию гидролизаппарата в отношении полноты вытеснения ГЛ из внешних пор гидролизуемого материала и выхода сахара. Рекомендуется уменьшение отношения высоты аппарата к диаметру, что позволит увеличить скорость выдачи ГЛ без снижения выхода сахара. А. Хованская

33991. **Фракционирование ацетилксилана из ржаной соломы.** Никитин Д. М., Уч. зап. Смоленского гос. пед. ин-та, 1957, вып. 4, ч. 1, 131—132

Диацетилксилан (кол-во замещенных OH-групп на 100 элементарных звеньев γ-200) разделен на 12 фракций. Фракции гидролизованы и гидролизаты исследованы хроматографич. методом. Все выделенные фракции содержат ксилан, арабинозу и глюкуроновую к-ту. А. Х.

33992. **Соединение глюкозы с сернистой кислотой.** Поляк, Жендовский (Łączenie glikozy z kwasem siarkawym. Polak Feliks, Rzędowski Wiesław), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 6, 255—258 (польск.; рез. русск., англ., франц.)

Установлено, что скорость связывания $H_2SO_3$ (I) с глюкозой зависит от степени нейтр-ции к-ты и достигает наибольшей величины при нейтр-ции на 1 моль I 1 моля NaOH. Если степень нейтр-ции выше чем 1 моль NaOH на 1 моль I, связывания I с глюкозой не происходит. А. Хованская

33993. **Изучение углеводов, содержащихся в отработанном сульфитном щелоке. Часть I. Определение углеводов в отработанном сульфитном щелоке методом хроматографии на бумаге.** Тода, Хамада (Toda Hisaaki, Hamada Tadahira), J. Japan. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind. Сипа гикёси, 1957, 11, № 7, 429—432, 443 (японск.; рез. англ.)

Определение проводили колориметрич. методом Somogyi после проявления бумажной хроматограмы. Лучшие результаты были получены, когда применяли щелока, предварительно нейтрализованные $Ca(OH)_2$; при этом находящаяся в щелоке свободная лигносульфоновая к-та превращается в Ca-соль, которая хуже растворяется в р-рителе и в процессе проявления остается вблизи начальной линии. Эта методика обеспечивает получение на хроматограмме компактных и четко разделенных пятен. При определении уроновых к-т и полисахаридов рекомендуется обработка щелока какой-либо ионообменной смолой. Э. Т.

33994. **Гидролиз целлюлозосодержащих материалов малыми количествами концентрированной серной кислоты.** Одинцов П. Н., Бейнарт И. И. Latv. PSR Zinātnu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 9, 87—93

Приведены результаты опытов с применением в процессе гидролиза статич. сжатия, динамич. нагрузки, длительности растирания древесины в механич. мельнице, числа пропусков массы в вальцевом аппарате ВГС и влажности древесины. Установлено, что при уменьшении в процессе гидролиза целлюлозосодержащих материалов кол-ва жидкой фазы скорость осахаривания падает, роль механич. воздействия увеличивается. С увеличением механич. сжатия или динамич. нагрузки кол-во продуктов гидролиза увеличивается. Наибольшее механич. воздействие наблюдается при комбинировании ударных и стирающих усилий. Древесина разной влажности гидролизуется при малом модуле или менее конц. исходной $H_2SO_4$ с хорошими выходами продуктов гидролиза при одновременном интенсивном механич. истирании материала. А. Х.

33995. **Гетерогенная деструкция целлюлозосодержащих материалов малыми количествами концентрированной серной кислоты.** Одинцов П. Н., Калниньш А. И., Бейнарт И. И., Latv. PSR Zinātnu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 7, 55—60 (рез. лат.)

Установлено, что разрушение морфологич. структуры древесных частиц, как и активирование макромолекул целлюлозы при помощи вибрационного помола, ускоряет процесс гидролиза малыми кол-вами к-ты (модуль 1 : 0,3) и приводит почти к количеств. выходу сахаров. На единицу к-ты получаются 4 ед. сахара (модуль 1 : 0,1). Дальнейшее расщепление полисахаридов порошкообразной массы до водорастворимых продуктов, наблюдаемые при хранении ее при ~ 20° и предпочтительнее при 80°, указывает, что р-ция протекает через оксониевые соединения, распадающиеся при этом быстро с разрывом глюкозидного мостика. Гидролиз малыми кол-вами $H_2SO_4$ в основном проходит одинаково как для древесины хвойных, так и лиственных пород. А. Хованская

33996. **Гидролиз целлюлозосодержащих материалов небольшими количествами серной кислоты.** Одинцов П. Н., Калниньш А. И., Бейнарт И. И., Кальнина В. К., Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1957, № 8, 3—6

См. пред. реферат РЖХим, 1958, 33995.

33997. **Получение гидролизатов с высокой концентрацией сахара.** Питныня, Одинцов (Augstas cukuru koncentracijas hidrolizatu iegūšana. Putniņa M., Odincovs P.), Mežsaimniecības Problemu Inst. raksti. LatvPSR Zinātņu Akad.; Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, 13, 9—14 (лат.; рез. русск.)

Проведен гидролиз целлолигнина и еловой древесины 75%-ной $H_2SO_4$ с последующим использованием сернокислотного р-ра для разложения апатита. Полученный в виде темной густой массы гидролизат разбавляли и применяли для разложения апатита в таком кол-ве, чтобы соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1 : 3,2; 1 : 2,4 и 1 : 2,2. В связи с разбавлением конц-ии сахара ниже той, которая необходима для получения кристаллич. глюкозы, использованы оборотные р-ры, остающиеся после промывки лигнофосфогипса. В этом случае фильтрат содержит 11—17% сахаров, 1% $H_2SO_4$ и 19—20% $H_3PO_4$, что позволяет получать из этих р-ров кристаллич. глюкозу. Находящиеся в гидролизатах продукты реверсии сахаров наиболее полно инвертируются при нагревании гидролизата при 120° в течение 5 мин. А. Хованская

33998. **Очистка и кристаллизация нейтрализатов, полученных при гидролизе целлолигнина и древесины концентрированной серной кислотой.** Путныня, Одинцов (Koksnes celolignina un koksnes neitralizatu attīrīšana un kristalizacija. Putniņa M., Odincovs P.), Mežsaimniecības Problemu Inst. raksti. LatvPSR Zinātņu Akad., Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, 13, 19—31 (лат.; рез. русск.)

Разработаны режимы очистки и кристаллизации нейтрализатов, полученных из гидролизатов, использованных для разложения апатита. При очистке нейтрализатов, получаемых из целлолигнина (ЦЛ), первая очистка проводится с активированным углем или коллактивитом; вторая очистка на ионообменниках. При очистке нейтрализатов, получаемых из древесины, первые две очистки аналогичны описанным для ЦЛ; затем очищ. нейтрализат упаривается до 30—35%-ной конц-ии сухих в-в и очищается с активированным углем и ионитами. Для кристаллизации глюкозы (I) из сиропов, получаемых при гидролизе ЦЛ, доброкачественность (Д) их должна быть ⩾90—92 ед., а конц-ия 72—73%; для сиропов, полу-

чаемых при гидролизе древесины, требуется Д 92—93 ед., а конц-ия 74—75%. Из сиропа при исходном продукте ЦЛ получена **I** с Д 97,5—98,6 ед., а из древесины Д 97,2—98,4 ед. Выход **I** составлял 20—22% от абсолютно сухой древесины. А. Хованская

33999. **О непрерывном гидролизе лигноцеллюлозных остатков ксилозного производства. Сычев Н. А., Автономов В. Л.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 582—585

Проведены опыты непрерывного гидролиза лигноцеллюлозных остатков от ксилозного произ-ва путем дополнительного перевода их в «технич. гидроцеллюлозу». Установлено, что при гидролизе остатков, обработанных дополнительно соответствующим образом к-той, за 1 мин., при конц-ии катализатора 0,7%, получается до 35% редуцирующих в-в, считая на исходное сырье. Следовательно, превращение лигноцеллюлозных остатков в «технич. гидроцеллюлозу» значительно интенсифицирует процесс последующего их гидролиза. При проведении «непрерывного» процесса осахаривания путем пропускания суспензии материала через трубчатые гидролизеры сахароразрушение сведется практически к нулю. А. Хованская

34000. **Применение клеящего вещества из промышленных отходов. Барамбойм Н. К., Краморенко В. И.,** Легкая пром-сть, 1957, № 3, 44—45

В качестве клеящего в-ва испытан концентрат сульфитно-спиртовой барды (отход сульфитно-спиртового произ-ва). Основные его недостатки как клея — низкая прочность в воздушно-сухом состоянии и малая водостойкость. А. Хованская

34001. **Исследование фенолов, получаемых при термическом разложении гидролизного лигнина. Панасюк В. Г.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1049—1056

Исследованы методом хроматографии фенолы, выделенные из сухоперегонной смолы лигнинов (Л) в кол-ве 1% для Л древесной и 2% для Л хлопковой шелухи. Во всех фракциях до 225° обнаружено 9 различных фенолов и их эфиров. Среди фенолов из Л древесины преобладают гваякол (выход $>2\%$ по отношению к весу лигнина). Среди фенолов Л хлопковой шелухи преобладают крезолы (наибольшее кол-во *м*-изомера). Из смолы вакуум-термич. процесса выделены те же фенолы, что и из сухоперегонной смолы. См. часть II, РЖХим, 1958, 26601. А. Хованская

34002 С. **Испытание проникновения консервирующих средств в древесину** (Essai de pénétration des produits de protection du bois). Франц. стандарт, X 41-509, 1956 (франц.)

---

34003 П. **Обработка древесной стружки. Каная.** Японск. пат. 5348, 30.07.55

Патентуется хим. способ обработки упаковочной древесной стружки. В латекс (натуральный или искусств.) добавляют вулканизирующий агент, ускоритель вулканизации, коагулятор, если необходимо, противостаритель, наполнитель, пластификатор, пенящее средство, краситель и т. д. и обрабатывают стружку. Р-р пропитывает стружку, которую после затвердевания р-ра вулканизируют. Обработанная этим способом стружка становится эластичной, теряет хрупкость и ломкость и используется как упаковочный материал. Кроме того, после пропитки она долго сохраняет воду и, следовательно, может использоваться как увлажняющий материал при перевозке и хранении рассады или побегов. Пример. На 100 *г* латекса (содержание каучука 60%) берут 6 *г* р-ра (состоящего из 250 ч. серы, 100 ч. ускорителя, 100 ч. противостарителя, 50 ч. $TiO_2$, 550 ч. 5%-ного р-ра казеина), 5 *г* пенообразующего средства (7,5%-ный р-р олеата аммония), энергично смешивают и вспенивают, добавляют 3 *г* р-ра цинковых белил (500 ч. белил, 500 ч. 5%-ного р-ра казеина), размешивают, вводят 4 *г* коагулятора (150 ч. фторосиликата натрия, 40 ч. бентонита, 810 ч. воды), тщательно перемешивают, разливают на горизонтальной поверхности, погружают тонко нарезанную стружку (50—100 *г*) в р-р, извлекают и оставляют на 10—15 мин. до коагулирования состава, 1 час нагревают на пару, вулканизируют, промывают в воде и сушат. А. Фрадкин

---

**См. также:** Развитие химии древесины 31309. Терпены 32585—32587. Исследования лигнина 34996, 34997; 12444Бх. Выделение муравьиной к-ты из разбавл. р-ров 33419. Получение конц. муравьиной к-ты 33420. Выделение фенолов и крезолов 33454, 33456, 33457. Техника безопасности на з-дах, вырабатывающих канифоль, 33025. Очистка сточных вод з-дов сухой перегонки древесины 32953. Разрушение лигнина и целлюлозы грибами 12444Бх. Строительство дорог из дегтебетона 33365. Способ уничтожения вредителей древесины 33666. Использование сульфитно-спиртовой барды при приготовлении цементных р-ров и бетона 33370. Заболевание у человека, вызван. некоторыми консервантами древесины, 33001. Использов. лигнофосфогипса для произ-ва вяжущих в-в 33323

## ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

34004. **Сообщение Комитета литературных обзоров. 23-й годичный обзор литературы по жирам, маслам и детергентам. II. Пискер** (Report of the literature review committee. 23rd annual review of the literature on fats, oil, and detergents. II. Piskur M. M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 6, 264—293 (англ.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 15845.

34005. **Мировое производство оливкового масла в 1957 г. Коппола** (La production mondiale d'huile d'olive en 1957. Coppola G.), Oléagineux, 1957, **12**, № 11, 669—673 (франц.)

Описано состояние произ-ва оливкового масла (тоннаж, стоимость) в 1956—1957 гг. в Испании, Италии, Греции, Португалии, Тунисе, Алжире, Марокко, Ливии, Турции, Сирии, Ливане, Иордании, Израиле, Кипре, Иране, Франции, Югославии, в США и в Аргентине. Е. Смольянинова

34006. **О работе семяочистительных цехов на хлопкомаслоэкстракционных заводах. Иванов В. А., Маркман А. Л., Говор В. М.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, 4—5

При очистке хлопковых семян на Уч-Курганском маслоэкстракционном з-де в семенах остаются около половины органич. и минер. примесей и от 1/3 до 1/4 пустых семян. Изучение эффекта очистки на Янги-Юльском маслозаводе показало, что при очень малых значениях исходной общей засоренности семян (С%) кол-во удаляемых при очистке примесей ($\Delta C\%$) наибольшее ($\Delta C/C = 1$), но при более высокой начальной С отношение $\Delta C/C$ колеблется от 0,43 до 0,72, причем масличность сорных отходов составляет 13—19%. Недостаточная колич. и качеств. очистка семян на существующих агрегатах требует разработки новых конструкций очистительных машин. При отсутствии на з-дах линтерного цеха и при схеме переработки хлопковых семян без шелушения и отделения шелухи достаточно установить простейшее очистное устройство в сырьевом складе или на линии транспортировки семян из склада в произ-во, но необходимо обеспечить безупречную работу магнитных сепараторов. Остаю-

щиеся в семенах органич. примеси, несколько увеличивая выход шрота, практически не снижают его качества; масличность этих примесей снижается в шроте до 1% и тем самым общий выход масла повышается. Г. Фрид

**34007. Изменения в ядрах арахиса, пораженных насекомыми. Кадкол, Пингале, Сваминатхан** (Changes effected by insect infestation in groundnut kernels. Kadkol S. B., Pingale S. V., Swaminathan M.), Food Sci., 1957, **6**, № 2, 30 (англ.)

Ядра арахиса с личинками насекомых *Corcyra cephalonica, Necrobia rufipes, Oryraephilis surinamensis* и *Tribolium castaneum* хранили в джутовых мешках при 26—29° и относительной влажности 52—58%. Масло, полученное из арахиса, 20% ядер которого поражено насекомыми, мутно и содержит части насекомых. Через 6 месяцев 62,6% ядер поражено *C. cephalonica*. Содержание жира уменьшилось с 49,6 до 46%, тиамина — с 10,8 до 7,4 γ/г. В здоровых ядрах через 6 месяцев тиамина содержалось 9,9 γ/г. Кислотность жира увеличилась с 0,87 до 3,7%. Содержание общего N возросло с 4,03 до 4,2%. А. Кононов

**34008. К вопросу хранения экспеллерных жмыхов перед экстракцией. Лесюис А. А., Коваленко Н. П.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, 13—14

Проведены опыты хранения в 9-*м* слоях высокомасличного подсолнечного жмыха, полученного по схеме (I): «форпресс ЛЦ — экспеллер ЕП» и по схеме (II): «фораппарат Коваленко — экспеллер ЕП». Жмых складировался в неизмененном виде и для предварительного охлаждения он увлажнялся распыленной водой в транспортном шнеке; кроме того, он охлаждался по пути его транспортировки к складам (300 *м*). Максим. т-ра складирования жмыха I — 40°, а жмыха II — 45°. Хранение жмыха I — 31 день, а жмыха II — 40 дней. Установлено, что в указанных условиях складирования и хранения жмыха не происходит его самовозгорание и его качеств. показатели существенно не изменяются (незначительное увеличение влажности, кислотности и перекисного числа масла в нем). Г. Фрид

**34009. Жарение хлопковой мезги в присутствии щелочи на опытной установке. I. Влияние толщины лепестка, влажности, продолжительности и температуры жарения. Кинг, Кнёпфлер, Хофпойр, Мак-Кортни** (Pilot plant development of the alkali cooking process for cottonseed meats. I. Effect of flake trickness and of time, temperature, and moisture content during cooking. King W. H., Knoepfler N. B., Hoffpauir C. L., McCourtney E. J.), J. Amer. Oil Chemists'— Soc., 1957, **34**, № 1, 27—30 (англ.)

На опытной установке проверен способ жарения хлопковой мезги в присутствии щелочи и исследовано влияние различных факторов на качество шрота и масла. Семена влажностью 9—10% выдерживают в закрытом сосуде 24 часа, затем подвергают гуллерованию с отбором фракции, содержащей < 2% шелухи, измельчают на 5-вальцовом станке и увлажняют до 12—13%. Приготовленный лепесток толщиной 0,13; 0,23 и 0,35 *мм* выдерживают в закрытом сосуде 4 часа, а затем к нему добавляют некоторое кол-во чистой шелухи для обеспечения содержания протеина в шроте ~46%. Эту смесь в жаровне емк. ~7 *кг* подогревают до 56° и затем добавляют 0,02 н. водн. р-ра NaOH в кол-ве, достаточном для обеспечения желательной для опытов начальной влажности (18, 24 и 31°) и pH 8,0—8,4. После перемешивания (5 мин.) т-ру быстро поднимают до 82, 93 или 101° и при каждой из этих т-р выдерживают мезгу в течение 45 и 60 мин. По окончании жарения мезгу с влажностью 11—13% выгружают и пропускают через сито 6,25 *мм*; в результате аэрации влажность снижается до 8—10%. Экстракцию производят гексаном. Установлено, что: 1) содержание свободного госсипола (I) и остаточного жира в шроте, а также содержание I в неочищ. масле снижаются с уменьшением первоначальной толщины лепестка и достигают миним. величины при толщине лепестка 0,13 *мм*; 2) толщина лепестка не оказывает существенного влияния на растворимость азота в шроте и на содержание свободных жирных к-т или нейтр. жира в неочищ. масле; 3) повышение т-ры и начальной влажности мезги и увеличение продолжительности жарения способствует снижению растворимости азота и содержания I в шроте; 4) для достижения содержания I в шроте < 0,04% необходима высокая (> 18%) начальная влажность выжариваемой мезги. При начальной влажности мезги 24—31% содержание I в масле ⩽ 0,010%; 5) исследованные факторы не оказывают существенного влияния на содержание нейтр. жира в неочищ. масле; 6) способ жарения в присутствии щелочи обеспечивает более низкую цветность рафинированного и отбеленного масла по сравнению с обычным способом жарения, причем цветность рафинированного масла и потери при рафинации ниже при более высокой начальной влажности выжариваемой мезги. Г. Фрид

**34010. Анизотропные жидкие модификации масла какао. Заксе, Заксе** (Anisotrope flüssige Modifikationen der Kakaobutter. Sachße M., Sachße G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 8, 644—646 (нем.)

Исследована микроструктура масла какао в поляризованном свете при различных увеличениях. Для выращивания кристаллов различных полиморфных модификаций глицеридов масла созданы спец. условия: расплавленное при 40° масло выдерживают между предметным и покровным стеклами при 20°; в этом случае кристаллизуются α- и $\beta_1$-модификации и образуются зародыши $\beta_2$-модификации. Нагревание полученного препарата до 30° приводит к плавлению нестабильных $\alpha_1$- и $\beta_1$-модификаций и стимулирует переход их в стабильную $\beta_2$-модификацию. После подобного 2- и 3-кратного плавления образуется стабильная модификация. Приведены микрофотографии модификаций масла какао. М. Антокольская

**34011. Фотоколориметрическое определение цветности растительных масел и продуктов их переработки. Халимова У. Х., Маркман А. Л.,** УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 3, 99—105 **(рез. узб.)**

Предлагается заменить метод определения цветности кунжутного, соевого и подсолнечного масел по йоду объективным фотоколориметрич. методом. Построены эмпирич. кривые зависимости окраски от цветных чисел по йодометрич. шкале, применяемой в маслобойной пром-сти и по йодометрич. шкале, применяемой в лакокрасочной пром-сти. На основе этой эмпирич. зависимости построены таблицы взаимного перевода чисел по йодометрич. шкалам и показателей реохорда фотоколориметра. Рекомендуется ввести в ОСТ и ТУ на растительные масла, а также на полуфабрикаты и продукцию лакокрасочной пром-сти показатели цветности в единицах реохорда фотоколориметра взамен показателей, выраженных в йодных цветных числах. Г. Фрид

**34012. Фотоколориметрическое определение цветности хлопкового масла. Халимова У. Х., Маркман А. Л.,** Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 2, 77—86 (рез. узб.)

Предлагается применение фотоколориметра для определения цветности хлопкового масла (ХМ) взамен

аппаратов, работающих на основе визуальных методов — тинтометра Ловинбонда и цветомера ВНИИЖа. Путем параллельных определений цветности большого числа образцов ХМ указанными методами установлено наличие прямолинейной зависимости между показателями реохорда фотоколориметра ($R$), показателями тинтометра Ловибонда ($L$) и цветомера ВНИИЖа ($W$). На основе полученных данных, обработанных способом наименьших квадратов, выведены усредненные ур-ния связи между указанными показателями для отбеленных и неотбеленных ХМ: $R = 3{,}595L - 8{,}55 = 3{,}7W - 13{,}37$ и $W = 0{,}955L + 1{,}33$; по этим ур-ниям построены таблицы перевода одних показателей в другие. Рекомендуется ввести в стандарт следующие нормы цветности рафинированного ХМ: для высшего сорта $L = 8$, $W = 9$, $R = 20$, для 1-го сорта $L = 10$, $W = 10{,}8$ и $R = 27$, для 2-го сорта $L = 16$, $W = 16{,}6$ и $R = 48$, для рафинированного недезодорированного масла $L = 12$, $W = 12{,}8$ и $R = 34$. Г. Фрид

34013. **О госсиполе и влиянии его на результаты определения цветности хлопкового масла. Берарди, Фрамптон** (Note on gossypol and its relation to color fixation in cottonseed oil. Berardi Leah Castillon, Frampton Vernon L.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 8, 399—401 (англ.)

К гидравлич. шнекпрессовым и экстракционным хлопковым маслам с содержанием 0—0,07% госсипола (I), а также к очищ. трипеларгонину и этилацетату добавляли разные кол-ва I и по истечении некоторого времени определяли содержание его в указанных продуктах. Установлено, что через час «исчезает» значительная часть I. Предполагается, что при добавлении I первоначально происходит р-ция переэтерификации: I + триглицериды → диглицериды + эфиры жирных к-т и I; полученные эфиры имеют желтую окраску и такой же спектр поглощения в УФ-области при 325—400 *мμ*, как и I. Вторичные р-ции в хлопковом масле приводят к образованию красно-окрашенных продуктов, не удаляемых обычными методами щел. рафинации и отбелки. При добавлении I к рафинированному, отбеленному и дезодорированному хлопковому маслу, которое хранилось на холоду и не подвергалось действию воздуха, и после последующей выдержки образцов при 37 и −32° оказалось, что через 63 дня из образца масла, выдержанного при −32°, извлекается 95,5% добавленного I, причем имеет место небольшое повышение цветности масла, а из образца, выдержанного при 37°, не извлекается ~40% добавленного I при заметном повышении цветности масла. Г. Фрид

34014. **О качестве масла из кунжута и арахиса, выращенных в РНР. Филипеску** (Călitatea uleiului din susanul şi alunele de pămînt cultivate în R. P. R. Filipescu H.), An. Inst. cercetări agron., 1957, **24**, № 5, 593—601 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследованы физ.-хим. свойства масла из арахиса и кунжута урожаев 1952 и 1953 гг., выращенных в придунайской, южнодобруджской и банатской степях РНР. Найдено, что эти масла в засушливые, теплые годы с продолжительной осенью и при хороших условиях хранения семян по своим качествам мало отличались от масел, полученных из арахиса и кунжута, выращенных в обычных районах разведения этих растений. А. Марин

34015. **Реакция Фительсона для обнаружения чайного масла в оливковом масле. Бигони** (La reazione di Fitelson per la ricerca dell'olio di tè nell'olio di oliva. Bigoni Giuseppe), Olii, miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, **34**, № 10, 458 (итал.)

Показано, что р-ция Фительсона для обнаружения чайного масла в оливковом масле дает удовлетворительный результат только при содержании чайного масла > 15%. А. Верещагин

34016. **Самопроизвольное повышение кислотности пальмового масла. Дезасси** (L'acidification de l'huile de palme. Desassis André), Oléagineux, 1957, **12**, № 8—9, 525—534 (франц.)

Обсуждены пути и стадии самопроизвольного повышения кислотности пальмового масла как находящегося в плодах, так и после выделения его в производственных условиях. Гидролиз жировых в-в мякоти пальмового плода до обработки в автоклаве происходит под действием заключенной в околоплоднике активной липазы и под влиянием развивающихся на плоде микроорганизмов. Косвенно, но заметную роль играют способ сбора, хранения, степень зрелости плодов и степень их повреждения, поскольку поврежденные от удара или других причин плоды особенно подвержены загрязнению микроорганизмами. В процессе произ-ва пальмового масла в присутствии влаги происходит автокаталитич. гидролиз, в особенности при повышенной т-ре. Сначала (до кислотности 10%) гидролиз протекает по р-ции: триглицериды + + вода → диглицериды + свободные жирные к-ты, а далее (до кислотности в пределах 10—20%) гидролиз идет по р-ции: диглицериды + вода → моноглицериды + свободные жирные к-ты. Более высокой кислотности соответствует полное расщепление триглицеридов, при котором уже появляется свободный глицерин. Влагосодержание масла в 0,25% может привести к выделению 3,5% свободной пальмитиновой к-ты, однако современная техника дает возможность понизить влагосодержание масла до 0,08—0,04%. Такое содержание влаги значительно ограничивает и энзиматич. гидролиз в процессе транспортировки масла. Г. Фрид

34017. **Определение содержания нейтрального жира в маслах повышенной кислотности. Минутилли** (Determinazione del grasso neutro in olî ad elevata acidità. Minutilli Federico), Rassegna chim., 1957, **9**, № 3, 15—16 (итал.)

Для удаления кислых компонентов масла пропускают через хроматографич. колонки с нейтр. $Al_2O_3$, стандартизованной по Брокману. Для поглощения 1,5 *г* олеиновой к-ты из оливкового масла необходимо 40 *г* $Al_2O_3$. Сначала колонку промывают 20—30 *мл* эфира, а затем пропускают р-р 1—1,5 *г* кислого оливкового масла в 25 *мл* эфира; нейтр. жир элюируют 200—250 *мл* эфира. После отгонки эфира учитывают вес содержащегося в элюате масла. Остаток омыляют, образовавшиеся мыла переводят в к-ты, подкисляя $H_2SO_4$, экстрагируют эфиром из водн. фазы и снова пропускают через колонку. Вес остатка, содержавшегося во 2-м элюате, составляет кол-во неомыляемых в-в масла; разность веса 1-го элюата и веса остатка дает содержание в масле нейтр. жира. А. Верещагин

34018. **Общий обзор химических методов анализа жировых веществ. Андре** (Vue d'ensemble sur les méthodes chimiques d'annalyse des corps gras. André Emile), Oléagineux, 1957, **12**, № 8—9, 507—514 (франц.)

Краткие сведения по истории возникновения и развития различных методов хим. анализа жиров — определения кислотного числа, числа омыления, йодного числа, разделения насыщ. и ненасыщ. жирных к-т. Отмечены трудности получения истинных значений определяемых показателей. Г. Фрид

34019. **Выход твердых продуктов присоединения брома при бромировании линолевой и линоленовой кислот в зависимости от условий опыта. Францке, Итрих** (Über die Ausbeuten an festen Brom-Additionsprodukten bei der Bromierung von Linol- und Linolensäure in Abhängigkeit von den Versuchsbedin-

gungen. Franzke Cl., Ittrich G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 8, 594—599 (нем.; рез англ., франц., исп.)

Изучено влияние различных факторов (т-ры, интенсивности освещения, р-рителя, способа бромирования, продолжительности р-ции, величины навески) в процессе бромирования линолевой и линоленовой к-т на выход тетра (I)- и гексабромстеариновой (II) к-т. Показано, что при снижении т-ры р-ции до —20° (р-ритель петр. эф.) значительно повышается выход I или II. Дальнейшее снижение т-ры незначительно изменяет выход I или II, а при т-рах около —40° и ниже их выход даже уменьшается. При бромировании линоленовой к-ты (в эфире) повышение выхода II со снижением т-ры р-ции графически выражается в виде прямой. Из всех исследованных р-рителей эфир обеспечивает лучший выход II. Оптимальные условия бромирования: добавление к навеске 0,8—0,9 *г* брома в течение 20 мин., т-ра р-ции —25°, кол-во р-рителя 25 *мл*. После добавления брома к смеси жирных к-т целесообразно оставить смесь при дневном свете (1 час), а затем выдержать в холодильнике (2 часа). Дано описание уточненной методики одновременного определения тетра- и гексабромных чисел. Г. Фрид

**34020. Определение азота в образцах муки масличных семян, 1955—1956 г. Перрен** (The analysis of nitrogen in the Smalley Oilseed Meal Series, 1955—56. Perrin C. H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 8, 409—411 (англ.)

Колич. определение азота в образцах муки масличных семян производилось модифицированным методом Кьельдаля (применение бюретки с весовыми показаниями кол-ва вытекающего реагента при установлении титра р-ров и при всех остальных титрованиях, использование спец. сконструированного дистилляционного стеклянного аппарата, отказ от применения цинка, применение миним. избытка щелочи). Установлено, что содержание азота, определяемое этим методом, на ~0,05% больше, нежели при применении официального метода американского о-ва химиков-жировиков. Метод проверен с положительным результатом путем определения содержания азота в химически чистых аммонийных солях и сопоставления с его теоретич. содержанием в этих солях. Г. Фрид

**34021. Ускоренный метод определения масла в мякоти, выжимках и шроте оливок. Брес, Венсан** (Méthode rapide pour le dosage de l'huile dans les pates, margines et grignons d'Olives. Brès C., Vincent L. M.), Oléagineux, 1955, 10, № 8—9, 559—564 (франц.)

**34022. Получение стеринов из отходов от рафинации рапсового масла. Невядомский** (Die Gewinnung der Sterine aus Raffinationsabfällen des Papsöles. Niewiadomski H.), Olii miner. grassi e saponi, colori evernici, 1957, 34, № 9, 420—422 (нем.; рез. итал., франц., англ., исп.)

Установлены изменения в содержании стеринов (I) по стадиям рафинации рапсового масла. Найдено в осадках, получаемых при гидратации масла ~2,4, в соапстоке 9,2, в отбельной земле 1,0 и в конденсате (от дезодорации) 0,2% I от их содержания в масле до рафинации. Для получения I из соапстока его обрабатывают $H_2SO_4$, затем омыляют 15%-ной NaOH, высаливают мыло, высушивают остаток в вакууме и экстрагируют ацетоном. Экстракт растворяют в 95%-ном этаноле, нагревают на водяной бане до удаления половины р-рителя. Из остатка I кристаллизуется при ~20°. Его вторично кристаллизуют. Этим методом получают ~57,6% стеринов соапстока в кристаллич. виде. А. Емельянов

**34023. Современная технология жиров и жиропродуктов. XV. Получение сырья из морских животных. Кауфман, Тиме** (Neuzeitliche Technologie der Fette und Fettprodukte XV: Die Rohstoff — Gewinnung aus Seétieren. Kaufmann H. P., Thieme J. G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, 57, № 7, 514—521 (нем.)

Часть XIV см. РЖХим, 1958, 19390.

**34024. Доклад подкомитета по исследованию устойчивости жиров Комитета по анализу жиров 1956 г.: метод активного кислорода для определения устойчивости жиров.**— (Report of the fat stability subcommittee of the Fat Analysis Committee — 1956: active oxygen method for determining fat stability.—), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 8, 394—398 (англ.)

Исторический обзор развития и применения метода активного кислорода и пропись, предлагаемая подкомитетом в результате эксперим. проверки. Метод основан на измерении времени (в час.), потребного для образования в образце жира (масла) определенного кол-ва перекисей (125 *м-экв*) при продувании через него воздуха в установленных условиях. А. Емельянов

**34025. Химические изменения в пищевом масле в процессе его термического окисления. Джонсон, Куммеров** (Chemical changes which take place in an edible oil during thermal oxidation. Johnson O. C., Kummerow F. A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 8, 407—409 (англ.)

Изучены хим. изменения рафинированного кукурузного масла в процессе его нагревания в течение 24 час. при 200° и скорости аэрации 150 *мл* на 1 *кг* масла в минуту. Показано, что: 1) термич. окисление масла протекает в 2 фазы: в первой фазе (в период 12—16 час.) происходит снижение йодного числа (ИЧ) и быстрое увеличение карбонильного числа (КЧ), а вторая фаза (по истечении 16 час.) характеризуется более медленным снижением ИЧ, небольшим снижением КЧ и быстрым повышением вязкости масла; 2) при термич. окислении (200°, 24 час.) содержание линолевой к-ты снижается с 53 до 30%, а содержание мононенасыщ. к-т повышается с 26 до 29,9%; это указывает на то, что только одна двойная связь линолевой к-ты вступает в р-цию окисления; 3) при термич. окислении при 120° и указанной скорости аэрации резко повышается содержание перекисей, но они термически нестойки, вследствие чего перекисные числа образцов, обработанных при 160 и 200°, значительно ниже; 4) увеличение скорости аэрации от 0 до 2400 *мл* на 1 *кг* масла в минуту при 200° (24 часа) сопровождается более заметным изменением масла, но это не оказывает влияния на тип и двухфазный характер окислительных р-ций. Г. Фрид

**34026. 32 пряности как антиоксиданты. Чипаулт** (32 spices gaged as antioxidants. Chipault J. R.), Food. Engng, 1957, 29, № 4, 134, 137 (англ.)

Испытано антиокислительное действие 32 пряностей (П) и их экстрактов (петр. эф. и этиловым сп.) на свином жире и продуктах, его содержащих. Очень слабым антиоксидантом оказался имбирь, очень сильными — розмарин и шалфей, 21 П увеличивала время хранения свиного жира менее чем на 100%. Действие экстрактов аналогично действию самих П. Кроме душицы, розмарина, шалфея и тимьяна, П теряют антиокислительное действие при печении. В эмульсиях типа «масло в воде» активность большинства П выше, чем в свином жире. Г. Молдованская

**34027. Из опыта работы Московского гидрогенизационного завода. Шорин А. П., Зеликсон Т. И.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, 33—35

При непрерывной гидрогенизации жиров предлагают передачу жира из автоклавов производить по переливным патрубкам, вместо внутренних газлифтов. При этом повышается производительность линии до 5—6 *т/час*, сокращается расход катализатора, водорода, электроэнергии. Н. Близняк

34028. **Изучение селективного гидрирования жиров и масел (II). Гидрирование Na-линолеата. Хасимото** (Hashimoto Tetsutaro), Токёког̈е сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, **51**, № 6, 235—238 (японск.; рез. англ.)

Na-линолеат гидрировали со скелетным Ni в водн. р-ре при т-ре $\sim 20°$ и давл. 1 *ата*. На различных стадиях гидрирования производили анализы. Образование структурных и геометрич. изомеров определяли при помощи ИК- и УФ-спектров. Показано, что процесс протекает очень неселективно, с образованием насыщ. к-т уже в начальной стадии р-ции. Кол-во ненасыщ. жирных к-т с конъюгированными двойными связями было незначительным. При йодном числе продукта 90—70 кол-во *транс*-изомера наибольшее и составляет больше половины всего кол-ва октадеценовых к-т. Приведены таблицы и графики. В. Красева

34029. **О железе в медно-никелевом катализаторе. Тютюнников Б. Н., Новицкая И. И.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, 21—22

Показано, что при гидрогенизации масел в присутствии медно-никелевого катализатора, содержащего > 3% железа, кислотность саломаса повышается и понижается производительность катализатора.

Н. Близняк

34030. **Опыт производства пищевой углекислоты при непрерывном карбонатном омылении жиров. Беспятов М. П., Полстяной В. И., Свинар К. П.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 4, 28—31

Описана технологич. схема получения пищевой углекислоты из $CO_2$, выделяющегося в процессе карбонатного омыления расщепленных жиров при нейтр-ции свободных жирных к-т посредством $Na_2CO_3$. $CO_2$ перед компримированием очищается при помощи адсорберов (заполненных активированным древесным углем марки АГОСТ 4453-48). Выход $CO_2$ (конц. 98—99%) — 6% от веса расщепленного жира. Н. Близняк

34031. **О непрерывных методах расщепления жиров. Беспятов М. П.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 105—110

Изучены составы жировых и водн. фаз в процессе расщепления жира с контактом Петрова (К). Показано, что при непрерывном способе расщепления жира и встречном потоке реагентов целесообразно К вводить в исходный жир перед расщеплением. Описана принципиальная схема технологич. процесса непрерывного расщепления жиров с К, которая может применяться также для безкатализаторного расщепления жиров. Л. Шулов

34032. **Прямая этерификация кислых жиров. Витка** (L'esterificazione diretta dei grassi acidi. Wittka F.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, **34**, № 8, 374—381 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассмотрены преимущества понижения кислотности жиров методом прямой этерификации по сравнению с методами нейтр-ции жиров. Указано, что прямой этерификации не поддаются оксижирные к-ты, а применение ее к темно-окрашенным жирам, не очищаемым рафинированием, не эффективно. Проведению этерификации сильно мешают загрязнения, обычно присутствующие в маслах, полученных путем экстракции. Рассмотрены некоторые методы очистки жиров перед этерификацией. А. Верещагин

34033. **Исследование состава некоторых нейтральных продуктов окисления парафина. Дримуш, Кланг, Манасе** (Contribuţii la studiul compoziţiei unor produse neutre de la oxidarea parafinei. Drimuş I., Klang M., Manase I.), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 3—4, 265—273 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследуемые нейтр. продукты получены окислением парафина (П) воздухом при $113 \pm 3°$ до кислотного числа (КЧ) 70 с последующим омылением 30%-ным р-ром NaOH; непрореагировавший П отделялся в виде жирного слоя, составляющего первый неомыляемый продукт (I); из мыльного р-ра отгонялся водяным паром диспергированный П, составляющий второй неомыляемый продукт (II). Окисленный П, I и II, КЧ 70; 0 и 1; число омыления (ЧО) 125, 9 и 10; эфирное число (ЭЧ) 55; 9 и 9; гидроксильное число (ГЧ) 19; 23 и 70, соответственно, выход (в *г* на 100 *г* окисленного П): I 50, II 13. Экстракция спиртов проводилась 2-кратным объемом метилового спирта. Получен экстракт из I с выходом 4,5%, КЧ 0, ЧО 20, ГЧ 153. Из II получены два экстракта с выходом 20 и 7%, КЧ 2—3 и 0,1, ЧО 35 и 13, ГЧ 200 и 165—172, соответственно. При дистилляции первого экстракта получены фракции с т. кип. 90—170° и 170—220° с выходом 45,5 и 42,0%, КЧ 4 и 3, ЧО 41,6 и 27, ГЧ 192 и 184, соответственно. После предварительного омыления и экстракции эфиром (выход 80%) из первого экстракта получены фракции с т. кип. 90—170° и 170—210° с выходом 51 и 24%, КЧ 0, ЧО 5 и 2, ГЧ 226—208. Второй экстракт дает при дистилляции фракции с т. кип. 80—170° и 170—210° с выходом 32 и 53%, КЧ 0, ЧО 32 и 10, ГЧ 180 и 127. Применение разб. метилового спирта увеличивает ГЧ, однако резко снижает выход экстракта. Г. Маркус

34034. **Идентификация жирных кислот при помощи их функциональных производных. Лефор** (Identification des acides gras par les dérivés fonctionnels. Lefort D.), Oléagineux, 1957, **12**, № 11, 685—690 (франц.)

Описаны способы идентификации жирных к-т (ЖК) по т-рам плавления, кипения, застывания, кислотному числу и получению хотя бы одного функционального производного с т. пл. > 50°, а в некоторых случаях определение УФ-спектра подходящего производного ЖК. Приведены для насыщ. к-т $C_4$—$C_{18}$, $C_{20}$, $C_{22}$ и для ω-ундециленовой, олеиновой, линолевой и эруковой к-т: т-ра плавления, т-ра застывания, т-ра плавления солей ЖК; эфиров ЖК и их производных; амидов и гидразидов ЖК и мол. коэф. поглощения некоторых производных ЖК. Е. Смольянинова

34035. **Глицерин.—** (Clycerine.—), Australas. Manufacturer, 1957, **42**, № 2160, 40—41, 43—44 (англ.)

Краткие сведения о способах произ-ва и применении глицерина. А. Е.

34036. **О восках, содержащихся в соапстоках рисового масла. Цутиа, Мамуро,** Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 1957, **52**, № 1, 4—7, i (японск.; рез. англ.)

Из жира, полученного обработкой соапстоков рисового масла слабым р-ром $H_2SO_4$, извлекают ацетоном воск (кислотое число 2,31, число омыления 147,8, йодное число по Вийсу 70,0), содержащий олеиновую, линолевую и линоленовую и, по-видимому, пальмитиновую, стеариновую и бегеновую к-ты. Кроме того, выделена кристаллич. к-та с т. пл. 91,5—92,1° и числом нейтр-ции 120,8 ($C_{31}H_{62}O$, т. пл. 92,8°, число нейтр-ции 120,3), однако вопрос об ее индивидуальности не выяснен. Выделен также спирт с т. пл. 91,8—92,5° и ацетильным числом 101,0, соответствующий ф-лам $C_{34}H_{70}O$ (ацетильное число 104,6) или $C_{33}H_{74}O$ (99,4). Признано также присутствие низших гомологов. А. Емельянов

34037. **Диэлектрические свойства шерстяного воска и некоторых его производных. Кук, Драйден, Микинс** (The dielectric properties of wool wax and

some derivatives. Cook J. S., Dryden J. S., Meakins R. J.), Austral. J. Appl. Sci., 1956, 7, № 4, 371—378 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемость и диэлектрич. потери шерстяного воска (В) в диапазоне частоты от 5 *гц* до 9 *Мгц*. Показано, что при простой очистке В можно получить продукт с диэлектрич. проницаемостью, равной 3,2 и малыми диэлектрич. потерями при промышленных и звуковых частотах. Некоторые производные В также имеют малые диэлектрич. потери при промышленных частотах и несколько большие величины диэлектрич. проницаемости, чем сам В. Установлено, что как сам В, так и его производные (кетоны, вторичные спирты и углеводороды, получаемые обработкой кислотной фракции неочищ. В) можно использовать для пропитки бумажных конденсаторов. Жидкие фракции ацетатов спиртов, получаемых из спиртовой фракции В, можно использовать в произ-ве конденсаторов с жидкой пропиткой. С. Светов

**34038. Подготовка восковых паст и получение восковых веществ из них. Престинг, Вальтер, Фельдмейер, Флемминг** (Zur Vorbereitung und Gewinnung des Wachskörpers aus Wachspasten. Presting W., Walther G., Feldmeier G., Flemming R.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 21/1, 636—641 (нем.; франц., англ., исп.)

Указано, что для определения качества средства ухода за полами, обувью и кожей необходима хорошо разработанная методика колич. анализа, в частности разделения восковых в-в (В) и р-рителя. Описано обычное получение В из паст отгонкой р-рителя с водяным паром и указаны недостатки этого метода. Для улучшения метода рекомендована спец. аппаратура (даны чертежи) и приведены результаты испытаний. На этой аппаратуре получены удовлетворительные и воспроизводимые результаты. Г. Шураев

**34039. Изменение свойств эмульсионных мастик для пола. Розенбаум, Бок, Кларк** (Property changes of emulsion floor polishes. Rosenbaum Robert, Bock Ralph, Clark Robert E.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 8, 83—84, 87, 89, 107 (англ.)

Продажные мастики с добавлением эмульгирующего полиэтилена (I) с низким мол. весом в виде 12%-ной эмульсии в кол-ве 10—30 об.% сохраняют глянец при обработке поверхностей, устойчивы при замораживании и оттаивании, имеют повышенное сопротивление скольжению (при 28°) и лучшую полируемость. В 3 из 6 случаев повышалась влагоустойчивость. Производили также испытания на загрязнение, сцепление с кожей и резиной и на износ при истирании. Из приведенных таблиц результатов испытаний следует, что в 5 из 6 случаев добавка 10, 20 и 30% низкомолекулярного I улучшает качества мастик. А. Вавилова

**34040. Влияние состава аминов в рецептуре мастики для полов на ее водоустойчивость. Фрамп, Риддик** (Water resistance and amine content in floor wax. Frump John A., Riddick John A.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 65—67 (англ.)

Для исследования скорости высыхания мастики и прочности образующихся пленок к воздействию воды испытаны 8 видов мастик, в рецептуру которых, помимо восков и эмульгируемой смолы, входит обычно применяемая в качестве эмульгатора смесь олеиновой к-ты и амина [морфолин (I), 2-амино-2-метил-1-пропанол (II), 2-амино-1-бутанол (III), моноэтаноламин (IV), моноизопропаноламин (V), 2-амино-2-метил-1,3-пропандиол (VI), 2-амино-2-этил-1,3-пропандиол (VII) и триэтаноламин (VIII)]. Показано, что уменьшение с течением времени содержания аминов в пленках мастик не находится в прямом отношении с летучестью свободных аминов. Улетучиваемость аминов не является главной причиной водоупорности пленок: напр., пленки, содержащие одноатомные аминоспирты, становились водоустойчивыми. Испытания не подтвердили высказывавшейся ранее теории об образовании при высыхании пленок сложных эфиров олеиновой к-ты и аминоспиртов. С. Светов

**34041. Производство мыла в вакууме. Фок** (Production de savon sous vide. Fock Milos), Bull. afric., 1957, 12, № 110, 12—13 (франц.)

Описано произ-во мыла по методу Маццони, с сушкой и охлаждением в вакууме, что дает возможность мгновенно понижать т-ру ниже т-ры затвердевания мыла. При этом значительно улучшается качество мыла (пенящая способность, растворимость, твердость, содержание β-кристаллич. фазы ~100%, сохранение первоначальной щелочности) и может быть значительно уменьшено кол-во кокосового масла. Указано, что этим методом можно получать хорошие мыла на основе смеси животного жира с жидкими растительными и животными жирами. По этому методу получают мыла с содержанием жирных к-т (ЖК) 35—78%, мыльную стружку с содержанием 82% ЖК, мыльный порошок с 84% ЖК, а также изготовляют прозрачные мыла без добавления спирта, сахара и других ингредиентов. Кратко описан процесс и приведена аппаратурная схема. Сделано заключение, что пенящаяся способность мыла зависит не от кол-ва ЖК, а главным образом от метода обработки мыла. Подчеркнута экономичность данного процесса. Е. Смольянинова

**34042. Наполнение хозяйственных мыл. Люринг** (Das ist bei Wertfüllungen in Konsumseifen zu beachten? Lüring W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 12, 332—333 (нем.)

**34043. Производство туалетного мыла. Коатти** (La fabbricazione dei sapone bas da toletta. Coatti Guido), Riv. ital. essenze profumi piante offic., olii veget., saponi, 1957, 39, № 8, 428—431 (итал.)

Дана подробная пропись получения туалетного мыла. А. Верещагин

**34044. О плесневении хозяйственного мыла. Гурылев А. П., Богданов В. М.,** Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 5, 63—66

Описаны вид и форма плесени (П) на 60%-ном мыле при хранении его. Установлено, что П относится к роду *Catenularia* и развивается при щел. р-ции (рН 8,0). Причины появления П не выяснены. Высказано предположение, что источником П является тара. Мыло с П рекомендуется немедленно реализовать. Г. Шураев

**34045. Исследование гигроскопичности и отпотевания мыл. Дефромон, Лури, Сисле, Валле** (Etude sur l'hygroscopicité et le ressuage des savons. Defromont C., Loury M., Sisley J. P., Vallée J.), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 8—9, 417—426 (франц.)

Отпотевание (О) обусловлено миграцией ионов на поверхность мыла вследствие нарушения равновесия осмотич. давления. Чтобы избежать О, необходимо свести до минимума содержание солей и свободной щелочи. Мыла, приготовленные нейтр-цией дистилл. жирных к-т до почти нейтр. р-ции, очень устойчивы к О. Механич. обработка мыла повышает его устойчивость к О. О происходит при относительной влажности > 87%. Набухание мыла в условиях высокой относительной влажности может происходить без О. Ф. Неволин

**34046. Вязкости неводных растворов магниевых солей каприновой и лауриновой кислот. Бос, Диксит** (The viscosities of nonaqueous solutions of magnesium caprate and laurate. Bose A. N., Dixit Vi-

rendra K.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 8, 386—388 (англ.)

Вязкости (В) р-ров Mg-солей каприновой и лауриновой к-т в ароматич. углеводородах и алифатич. спиртах определяли при различных конц-иях и т-рах для выяснения влияния этих факторов на величину мицелл указанных мыл. Вследствие незначительной растворимости этих мыл при ~20° р-ры приготовили при 70° (р-ры в бзл. при 50°); В определяли модифицированным методом Скарпа, успешно примененным для определения В пересыщ. р-ров. Показано, что: 1) график зависимости величины log B от $1/T$ ($T$ — абс. т-ра) выражается прямой линией для всех р-ров указанных мыл, из чего можно заключить о неизменяемости величины их мицелл с изменением т-ры; 2) относительная В незначительно изменяется с изменением т-ры, что указывает на незначительное взаимодействие молекул р-рителя и растворенного в-ва, а также на то, что изменение т-ры не оказывает существенного влияния на степень ассоциации молекул мыл; 3) величина мицелл изменяется с увеличением конц-ии мыл. Г. Фрид

34047. **Расширение производства синтетических моющих средств. Швейсхеймер** (Montée irrésistible des détergents. Schweisheimer W.), Parfums, cosmét., savons, 1957, № 139, 39—41 (франц.)

Рассмотрена динамика развития произ-ва и потребления синтетич. моющих средств в США с 1947 по 1957 г. Приведены данные о кол-ве рабочих и служащих, занятых в пром-сти синтетич. моющих средств. Ф. Неволин

34048. **Производство алкиларилсульфонатов (сульфонолаnп) на основе полимеров пропилена. Благовидов И. Ф., Потоловский Л. А., Доладугин А. И.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 8, 4—13

Обзор произ-ва алкиларилсульфонатов (сульфонолаnп) (I) в США, Японии и ряде европейских стран. Приводится принципиальная схема и основные показатели синтеза I, а также их физ.-хим. и моющие свойства. Освещаются перспективы произ-ва I в СССР. А. Вавилова

34049. **Поверхностноактивные и моющие средства ДС-РАС из нефтяных дистиллятов. Средин В. В.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 8, 34—41

Описывается получение и применение (повышение нефтедобычи, флотореагенты, моющие средства) детергента советского (I) и рафинированных алкиларилсульфонатов (II). Приведены таблицы результатов испытаний I и II, составы стиральных порошков на основе II, а также принципиальная схема получения I—II, разработанная проектным ин-том Ленгипрогаз, совместно с з-дом «Нефтегаз» и Ин-том нефти; отмечается низкая себестоимость произ-ва 1 *т* 100%-ного II. А. Вавилова

34050. **Высокоэффективные жидкие детергенты. Мак-Катчен** (Heavy duty liquid detergents. McCutcheon John W.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 8, 43—46, 111, 113 (англ.)

Отмечены преимущества жидких детергентов (удобство в применении, быстрая растворимость в горячей и холодной воде, возможность введения спец. ингредиентов в больших конц-иях без опасности образования пятен на белье) и недостатки (для одинаковой стирки потребность по весу в 2 раза больше (включая вес упаковочной банки), вдвое больше стоимость жидких детергентов с сильным моющим действием по сравнению с порошковыми). А. Вавилова

34051. **Новые продукты.**— (Produits nouveaux.—), Rev. franc. corps gras, 1956, 3, № 1, 67—70 (франц.)

Кратко описаны новые хим. продукты, их свойства и области применения с указанием фирм-производителей (новые синтетич. р-рители смол, красителей и некоторых органич. в-в, термостойкие краски на базе бутилтитаната, бумага, пропитанная мылом с отдушкой и применяемая при мытье рук в школах, госпиталях, заводах и т. п., различные производные таллового масла, новый вид антисептика на базе четвертичных аммониевых соединений, новые средства, обладающие пептизирующими, смачивающими и диспергирующими свойствами). Подробно описаны получение и свойства различных эмульгаторов на базе сорбита. Г. Фрид

34052. **Катионактивные вещества. Линколн** (Cationic surface-active agents. Lincoln P. A.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 4, 222—232 (англ.)

Обзор основных катионактивных в-в. Главным образом эти соединения применяются в качестве бактерицидов (в конц-ии 50—500 ч. на 1 млн.; в спец. случаях для дезинфекции конц-ия повышается до 0,5—1%) и в качестве фиксаторов красителей в текстильной пром-сти. Ф. Неволин

34053. **Диэтиленгликолевые эфиры жирных кислот. Шнейдер** (Diäthylenglykol-Fettsäureester. Schneider R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 10, 876—878 (нем.)

Обзор. Дана характеристика физ.-хим. и физиологич. свойств диэтиленгликолевых эфиров жирных к-т, представляющих собой неионогенные поверхностноактивные в-ва, нестойкие против щелочей и сильных к-т. Приведены различные способы синтеза этих эфиров, методы идентификации и применение для различных целей в косметич., фармацевтич., текстильной, кожевенной, мыловаренной и других отраслях пром-сти. Библ. 60 назв. Г. Фрид

34054. **Химия продуктов конденсации лауриновой кислоты и диэтаноламина. Кролл, Надо** (The chemistry of lauric aciddiethanolamine condensation products. Kroll Harry, Nadeau Herbert), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 6, 323—326 (англ.)

Наличие активных функциональных групп в диэтаноламине (I) обусловливает сложность р-ций в процессе образования продуктов его конденсации с лауриновой к-той (II), широко применяемых в косметике и в произ-ве синтетич. моющих средств. Р-ция II с избытком I при 160—180° протекает через следующие стадии: 1) сначала образуется ди-(оксиэтил)-амид II (III), который в результате термич. перегруппировки переходит в аминоэфир (IV); 2) при воздействии второй молекулы II из IV получается амидоэфир (V), который перегруппировывается в аминодиэфир (VI). Последний дает с II амидодиэфир (VII); 3) V, VI и VII реагируют с I с образованием III, который и обладает высокими поверхностноактивными свойствами, обеспечивающими его практич. применение. Г. Фрид

34055. **Эмульгаторы из группы гидрофильных, поверхностноактивных веществ. II. Эмульгаторы с неионогенной структурой. Стейскал** (Emulgátory ze skupiny hydrofilních, povrchově aktivních látek II. Emulgátory se strukturou neionogenní. Stejskal Josef), Českosl. farmac., 1956, 5, № 10, 611—616 (чешск.)

Даны краткая характеристика и классификация неионогенных поверхностноактивных в-в. Указаны области их применения и физиологич. действие. Часть I см. РЖХим, 1958, 12681. Ю. Ромаков

34056. **Неионные поверхностноактивные вещества, полученные полимеризацией алкилфенола с окисью этилена. Клони, Мейхью** (Alkylphenol-ethylene oxide nonionic surfactants. Cloney J. M., Mayhew R. L.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 8, 52—54, 109—111 (англ.)

Приведена р-ция получения продукта полимеризации алкилфенола (I) с окисью этилена (II); описано приготовление I; дан подробный анализ экономич. факторов, влияющих на конечную стоимость продукта при произ-ве неионных поверхностноактивных в-в полимеризацией I и II; стоимость оборудования, операции, процентное содержание II. Описаны свойства этих детергентов, исходя из их структуры, а также их применение в зависимости от процентного содержания в них II и преимущества продуктов полимеризации с I, имеющими большой мол. вес. А. Вавилова

**34057. Мытье бутылок. Дебрюссель, Декан** (Considérations sur le lavage des bouteilles. Desbruxelles J., Descamps H.), Brass. et malter. Belg., 1957, 7, № 3, 100—104 (франц.)

См. также РЖХим, 1958, 2750. Ф. Неволин

**34058. Детергенты в хлебопекарной промышленности. Райт** (Detergents in the bakery. Wright W. A.), Australas. Baker and Millers' J., 1957, 60, № 7, 27—28 (англ.)

Рассмотрены вопросы применения детергентов (Д) в хлебопекарном произ-ве и выбор соответствующих Д в зависимости от природы загрязнения, материала очищаемой поверхности, метода ручного или механич. применения Д, жесткости воды и стоимости Д. А. Вавилова

**34059. Действие моющих средств на кожу. Штюпель** (Über die Wirkung von Waschmitteln auf die Haut. Stüpel H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 21/1, 604—609 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны методы исследования и приведен перечень моющих средств (МС) в порядке возрастающего действия их на кожу. Отмечено, что для суждения о действии МС на кожу необходима комбинация многих методов и статистич. их толкование. Щелочность мыл, в особенности туалетных, при нормальном применении не оказывает вредного влияния на здоровую кожу, что не относится к нейтр. синтетич. МС в кусках. Приписываемое последним обезжиривающее действие на кожу во многих случаях объясняется растворением экстрактивных в-в кожи. Г. Шураев

---

**34060 К. Руководство по технологии производства растительных масел. Получение и рафинирование масел. Бабачев, Мутафчиев** (Технологично ръководство за растително-маслената индустрия. Добив и рафинация на маслата. Бабачев Н., Мутафичев К. София, Наука и изкуство, 1956 (1957), 296 стр., ил., 9.70 лв.) (болг.)

**34061 К. Технология переработки жиров. Тютюнников, Науменко, Товбин** (Tehnologia prelucrării grăsimilor. Tiutiunnikov B. N., Naumenko P. V., Tovbin I. M. Bucureşti, Ed. tehn., 1957, 595 p., il., 22,60 lei) (рум.)

**34062 Д. Исследование маслоотжимных шнековых прессов. Руб Д. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1957

**34063 П. Метод рафинации жиров гидратацией. Джулиан, Айвсон** (Hydration method of refining glyceride oils. Julian Percy L., Iveson Herbert T.) [The Glidden Co.]. Пат. США 2752378, 26.06.56

Подлежащий рафинации жир подвергают сначала неполной щел. рафинации при 70—80°, применяя водн. р-р $Na_2CO_3$, после чего частично нейтрализованный жир обрабатывают при 10—20° небольшим кол-вом (1,35% от веса масла) водн. р-ра NaOH, содержащим небольшое кол-во разрушающего эмульсию агента (бораты щел. металлов, пирофосфаты, силикаты, оксалаты). Обработка производится в течение 3—20 мин. при сильном перемешивании, после чего эмульсию быстро проводят через центрифугу. В результате получают хорошо очищ. нейтр. масло (или животный жир), а в водн. р-ре — соапсток, стерины и небольшое кол-во жира. Пример: 19 *л* сырого неочищ. соевого масла, содержащего 0,66% свободных жирных к-т, нагревают и при 70—80° добавляют 15%-ный водн. р-р $Na_2CO_3$ в кол-ве, превосходящем в 1,5 раза теор. необходимое для понижения кислотности масла до $\sim 0{,}25\%$. Полученную смесь сильно перемешивают в течение 3 мин., после чего освобождают от воды и $CO_2$ нагреванием при 93—100° в вакууме, охлаждают до 70° и вновь гидратируют путем сильного перемешивания с 4% воды при 70° в течение 15 мин. После этого масло быстро центрифугируют; более легкая фракция, выходящая из центрифуги, представляет собой частично очищ. почти безводн. масло, содержащее 0,19% свободных жирных к-т и практически все содержавшиеся в исходном масле стерины. Масло охлаждают до 15° и к нему добавляют при интенсивном перемешивании 1,35 вес.% р-ра, содержащего 5% буры и 11% NaOH. Образовавшуюся эмульсию центрифугируют, в результате чего получают нейтр. масло. Более тяжелая фракция содержит (в %): воду 40, мыло 41, стерины 7, соевое масло 8,2, неомыляемые 3,8. Г. Марголина

**34064 П. Способ щелочной рафинации масел. Жилль, Шосс** (Procédé de raffinage alcalin des huiles. Gilles Louis, Chausse Henri). Франц. пат. 1119201, 18.06.56

Способ щел. рафинации масел состоит в обработке масел смесью едкой щелочи и буры при энергичном перемешивании в присутствии большого кол-ва воды при т-ре $> 100°$. Для нейтр-ции 1000 *кг* арахисового масла с кислотностью 5% применяется смесь 75 *л* воды, 13,5 *л* NaOH (36° Bé) и 25 *кг* буры; р-ция протекает при сильном перемешивании и нагревании при 106° в течение 1 часа. После декантации получают 900 *кг* легко осветляемого нейтр. масла и соапсток, который после разбавления водой и добавления сильной к-ты до слабокислой р-ции разделяется на четыре слоя, а именно: водн. слой, содержащий некоторые примеси, мыло, коагулированные слизистые в-ва и 40—60 *кг* слегка окрашенного нейтр. масла с кислотностью $< 10\%$. Г. Фрид

**34065 П. Рафинация неочищенных моноглицеридов жирных кислот. Миллер** (Refining fatty acid monoglyceride. Miller Ralph) [The Chemical Foundation, Inc.]. Пат. США 27599954, 21.08.56

Для получения фракции, обогащенной моноглицеридами жирных к-т из смеси глицерина, моно-, ди- и триглицеридов, обрабатывают ее сжиженным углеводородом (напр., пропаном — газообразным при обычной т-ре и давлении) в соотношении 10 : 1 (по весу) сначала при $\sim 49$—60°, затем при критич. т-ре р-рителя ( $\sim 71$—85°). Получают две несмешивающиеся жидкие фазы различного уд. веса: в фазе с меньшим уд. весом содержится часть р-рителя и начальной смеси с большим содержанием ди- и триглицеридов; в фазе с большим уд. весом — остаток р-рителя и начальной смеси с большим содержанием моноглицеридов. Отделяют одну фазу от другой. А. Емельянов

**34066 П. Способ непрерывного разделения высших жирных спиртов и мыл** (Fremgangsmåde til kontinuert udvinding i ren tilstand af alifatiske alkoholer med mindst 6 kulstofatomer i molekylet, der foreligger i blsnding med vandopløselige sæber, der er dannet under alkoholernes fremstilling) [Soc. An. d'Innovations Chimiques dite: Sinnova ou Sadic.]. Датск. пат. 79667, 08.08.55

Патентуется способ непрерывного разделения высших спиртов (напр., получаемых восстановлением кокосового, пальмового, спермацетового и других масел)

и мыл, с которыми они совместно находятся в водн. р-ре. Р-ритель (Р), который растворяет спирты и в котором мыло менее растворимо, чем в воде, подают в нижнюю часть башни, где он вступает в контакт с водн. р-ром, содержащим спирты. В верхнюю часть башни подают воду. Р с перешедшими в него спиртами отбирают из верхней части башни, а водн. р-р — из нижней. В качестве Р берут бензол, толуол, амиловый спирт, кетоны и т. д. Е. Гаврина

34067 П. **Способ переэтерификации непищевых масел и жиров. Барский** (Verfahren zur Umesterung von nicht zu Nahrungszwecken dienenden Ölen Fetten. Barsky George) [E. F. Drew & Co. Inc.]. Швейц. пат. 313371, 31.05.56

Для выделения из масел и жиров низкомолекулярных жирных к-т путем вытеснения их высокомолекулярными предлагается нагревать смесь, состоящую из обрабатываемого жира и высокомолекулярных жирных к-т, до 250—300° в вакууме в присутствии катализатора (окиси металла) в кол-ве ⩽5 вес.% от веса жира. Пример: 850 *г* масла бразильского ореха смешивают с 150 *г* смеси высших жирных к-т. К смеси добавляют 10 *г* ZnO и нагревают ее при ~260—270° в вакууме. Исходное масло переэтерифицируется при этом на 70%. В отгоне находятся главным образом каприловая и каприновая к-ты. А. Емельянов

34068 П. **Способ выделения насыщенных жирных кислот, содержащихся в твердых жировых веществах** (Verfahrem zur Abtrennung von gesättigten Fettsäuren aus solche enthaltenden festen Produkten fettartiger Konsistenz) [The Humko Co.]. Швейц. пат. 311216, 31.01.56

Запатентован способ отделения насыщ. жирных к-т (ЖК) от ненасыщ. ЖК, глицеридов, неомыляемых, смоляных, красящих и других в-в без применения фракционированной дистилляции или ее комбинации с кристаллизацией из соответствующих р-рителей. Способ применим для выделения насыщ. ЖК из частично или полностью гидрированного таллового масла, рыбьего жира или жиров наземных животных, из гидрированной смеси ЖК, полученных при расщеплении жиров, при очистке продажной стеариновой к-ты и т. д. В основу способа положено превращение исходного материала в мелкие частички, которые затем обрабатывают жидким органич. р-рителем, не растворяющим насыщ. ЖК, после чего они отделяются от экстракта. При этом необходимо: 1) максим. проникновение р-рителя внутрь отдельных частичек для лучшего растворения тех в-в, от которых отделяются насыщ. ЖК и 2) устранение возможности распада этих частичек во время или после их обработки р-рителем. Для этого необходимо наличие определенного соотношения экстрагируемых и неэкстрагируемых составных частей обрабатываемого материала. При большом содержании в нем экстрагируемых в-в частички его при обработке р-рителем крошатся, не обеспечивается равномерное проникновение р-рителя в экстрагируемую массу и происходит образование полуколл. состояния, при котором затрудняется отделение твердого остатка от экстракта. В этом случае следует к исходному материалу добавить соответствующее кол-во неэкстрагируемых в-в, напр. насыщ. ЖК. При малом содержании экстрагируемых в-в в исходном материале возникает трудность проникновения р-рителя внутрь отдельных частичек и не обеспечивается полнота экстракции. В этом случае следует к исходному материалу добавить достаточное кол-во экстрагируемых в-в, напр. часть выделенных при предыдущей экстракции в-в после отгонки р-рителя из экстракта. В качестве р-рителей применяют преимущественно жидкие углеводороды алифатич. ряда. Можно также применять ароматич. или циклич. углеводороды и их смеси с алифатич., хлорированные углеводороды, фурфурол, тиофен, одноатомные спирты, эфиры и смеси этих р-рителей. Экстракция должна протекать при равных объемах р-рителя и исходного материала так, чтобы в экстракт перешло > 7% насыщ. ЖК. Т-ра экстракции < 27°. Г. Фрид

34069 П. **Пищевой продукт из растительных масел для намазывания на хлеб. Джонс, Ланкастер** (Edible apreads from vegetable oils. Jones Edwin P., Lancaster Earl B.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2754213, 10.07.56

Смешивают 70—90% растительных масел (напр., 80—90% хлопкового или соевого салатного масла), 9—30% моноглицеридов жирных к-т (напр., 9—12% дистил. моноглицеридов полностью гидрогенизированного свиного жира или 9—19% дистил. моностеарата глицерина), 0,1—2% фосфатидов (напр., 0,1—0,4% фосфатидов соевых бобов) и небольшое кол-во соли, ароматич. в-в, антиоксидантов и витаминов при т-ре выше т-ры плавления смеси ингредиентов и быстро охлаждают смесь до т-ры образования микрокристаллов (напр. до ~24°). Охлажд. смесь выдерживают при 32—38° в течение 3—48 час. А. Емельянов

34070 П. **Смеси глицеридов, обладающие специфическими свойствами, и способ их получения. Фьюдж, Викнер, Маркли** (Glyceridic mixtures exhibiting unique properties and process for their production. Feuge Reuben O., Vicknair Earl J., Markley Klare S.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2745749, 15.05.56

При ацилировании смеси глицеридов, состоящей преимущественно из моностеаратов, смешанных с монопальмитатами, до достижения гидроксильного числа (ГЧ) в пределах 15—200 и остаточного содержания моноглицеридов (МГ) 0,1—30%, можно получить твердый пластичный, либо жидкий пищевой жир, причем продукт с наибольшей пластичностью получается при миним. остаточном содержании в нем МГ. Для ацилирования непрерывным или периодич. способом при атмосферном, а также при повышенном или пониженном давлении, могут применяться к-ты, их ангидриды или галоидные ацилы, причем выбор ацилирующего средства оказывает влияние на т-ру плавления, пластичность и другие свойства ацилированной смеси глицеридов. Предпочтительно применение ацилов низкомолекулярных к-т, в частности уксусной, пропионовой и масляной. Твердые ацилированные смеси глицеридов по текстуре и на ощупь подобны парафину, но значительно более пластичны; они водонепроницаемы и устойчивы против плесени. Ацилированные смеси могут применяться в качестве защитных покрытий для мясных продуктов, сыра, конфет, мороженого и др. Патентная ф-ла предусматривает: 1) ацилирование смеси глицеридов, содержащей ⩾50% МГ (моностеарата, монопальмитата или их смесей), посредством незамещ. насыщ. предельной к-ты с 2—4 атомами С до ГЧ 15—200 и остаточного содержания МГ в ацилированной смеси 0,1—30%. Р-ция может быть приостановлена добавлением горячей воды к реакционной смеси. В качестве ацилирующего средства может быть применен уксусный ангидрид; 2) получение пластичного состава путем ацетилирования указанной смеси глицеридов до ГЧ 37—170 и остаточного содержания в ней МГ 0,1—20%; 3) получение пластичного состава путем ацетилирования вышеуказанной смеси до ГЧ 35—70 и содержания МГ 0,1—30%; 4) получение жидкой смеси глицеридов с ГЧ 15—35 и содержанием МГ 0,1—30%; эта смесь может применяться для предохранения пищевых продуктов; 5) получение стойкого против окисления т-ры жидкого

жира, представляющего собой ацилированную смесь глицеридов с ГЧ ~20 и с содержанием ~0,1% МГ.

Г. Фрид

**34071 П. Композиции для предохранения веществ от вредного действия ультрафиолетовых лучей.** Глейм (Compositions for the stabilization of substances against the detrimental action of ultraviolet radiation. Gleim William K. T.), [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2740761, 3.04.56

Патентуются новые композиции и методы применения их для предохранения различных в-в от вредного действия УФ-лучей. Композиции, способные поглощать УФ-лучи с длиной волны от 2000—4000 *A*, содержат (в вес.%) 5—55 4-метилкумарина (I), 20—70 4-метил-7-оксикумарина (II) и 25—75 4-метил-6,7-диоксикумарина (III). Соотношения указанных производных кумарина подбирают так, чтобы композиция поглощала 99% УФ-лучей. Даны спектры р-ров **I, II, III** и смеси 1 вес. ч. **I**, 1 вес. ч. **II** и 3 вес. ч. **III** в 95%-ном спирте, показывающие, что при конц-ии р-ров 0,1—1,0 вес.% через слой толщиной 0,3 *мм* проходит < 1% УФ-лучей. Приведены величины поглощения различных смесей **I, II** и **III**. Установлено, что смесь этих соединений должна содержать ⩾5% **I**, ⩾20% **II** и ⩾25% **III**, чтобы 1%-ные р-ры этих смесей в органич. р-рителе при толщине 0,3 *мм* пропускали ⩽1% УФ-лучей. Наиболее эффективна смесь, состоящая из 1 вес. ч. **I**, 1 вес. ч. **II** и 3 вес. ч. **III**. Композиции предохраняют каротин от УФ-лучей. Напр., при хранении люцерны ее опрыскивают р-ром смеси производных кумарина в разб. спирте. Эти смеси можно также употреблять в виде водн. эмульсий, применяя для эмульгирования детергенты или другие поверхностно активные в-ва, а также суспензии в неполярной суспендирующей среде, полученные с помощью неионогенных детергентов. Смеси производных кумарина эффективны при содержании их в эмульсиях от 0,01 до 1 вес.%, что позволяет опрыскивать ими большие поля с технич. культурами. Спирт. р-ры или суспензии указанной смеси в ланолине или вазелине можно добавлять в кремы и лосьоны от загара в кол-ве 0,1—5 вес.%. Этими р-рами или эмульсиями можно пропитывать ткани для предохранения их от обесцвечивания УФ-лучами, упаковочные материалы для хранения в-в, подвергающихся порче под влиянием УФ-лучей, а поверхность прозрачных сосудов для хранения покрывать тонким слоем смеси производных кумарина. Напр., в воск для приготовления вощеной бумаги добавляют смесь 1 ч. **I**, 1 ч. **II** и 3 ч. **III**. В композиции из производных кумарина можно добавить в-ва, способные дезактивировать каталитич. действия металлов (железа, меди, никеля и др.), окислы и соли которых повышают окисление и прогоркание пищевых и других продуктов. В качестве дезактиваторов применяют: оксимы салицилового альдегида и *о*-оксиацетофенона, салицилальбутиламин, салицилальэтаноламин, 1,2-ди-(салицилальамино)-пропан и др., в кол-ве 0,1—2% от веса композиции. Для покрытия упаковочных материалов для пищевых продуктов в качестве окислительного ингибитора применяют 2-трет-алкил-4-алкоксифенолы (2-трет-бутил-4-метоксифенол). Для покрытия упаковочных материалов, предназначенных для хранения не пищевых продуктов, в состав композиции могут быть введены в качестве окислительных ингибиторов соединения типа крезола, бутилфенола, фенилендиамина и аминофенола, а также пропилгаллат, 2,4-диметил-6-*трет*-бутилфенол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, 2,2-диметил-6-*трет*-бутил-5-оксикумарин, нордигидрогуаретовая к-та и др.

С. Корэ

**34072 П. Извлечение воска из рисовых отрубей.** Поминский, Викс, Иве (Rice wax extraction. Pominski Joseph, Vix Henry L. E., Eaves Paul H.), [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. 2759956, 21.08.56

Для извлечения воска из рисовых отрубей их смешивают с водой (14—35% по весу) и полученную смесь подвергают нагреванию (15—17 мин., 77—113°), в результате чего ее влагосодержание уменьшается до ~5%. Нагретые отруби обрабатывают при 21—104° р-рителем (т. кип. 38—104°) и полученную горячую мисцеллу, содержащую извлеченный воск, охлаждают до образования несмешивающейся с р-рителем обогащенной воском фазы (ВФ), которую отделяют центрифугированием. Процесс может быть проведен и путем смешения отрубей, нагретых до влагосодержания ~5%, с р-рителем (т. кип. 39—93°) при т-ре 1,7—15,5° для селективной экстракции (до 90—98%) заключенного в них масла, после чего отделяют масляную мисцеллу, а остаток смешивают со свежей порцией р-рителя при 21—104°. Горячую обогащенную воском мисцеллу охлаждают до образования несмешивающейся с р-рителем ВФ, которую отделяют центрифугированием. Предусматриваются также и другие варианты обработки р-рителями рисовых отрубей. При всех перечисленных процессах охлаждение горячей обогащенной воском мисцеллы производят со скоростью 2—4° в мин.

Г. Фрид

**34073 П. Воскообразные вещества из углеводородов, содержащих конденсированные пятичленные кольца, или из их производных.** Рёлен (Wachsstoffe aus kondensierte Fünferringe enthaltenden Kohlenwasserstoffen oder deren Abkömmlingen. Roelen Otto) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 946836, 9.08.56

Предложены в качестве воскообразных в-в (В) с т. пл. > 100° углеводороды с конденсированными 5-членными кольцами, особенно продукты полимеризации циклопентадиена или его полимеров и их гидрированные производные, содержащие кислород или азот как по отдельности, так и в смесях с В природными или синтетич., особенно с твердыми парафинами, полученными при каталитич. гидрировании. Для получения В осуществляют известным методом полимеризацию циклопентадиена или его полимеров, напр., длительным нагреванием при 150—250° или в присутствии катализаторов. Так получают смесь ненасыщ. углеводородов, углеродный скелет которых состоит из расположенных в ряд 5-членных колец, причем оба крайних кольца имеют по одной двойной связи. В некоторых случаях выгодно эти двойные связи насытить водородом в условиях каталитич. гидрирования под давлением, напр. в присутствии Ni. Ненасыщ. углеводороды, имеющие 4 или больше конденсированных 5-членных циклов, применяют как В, насыщ. димер с т. пл. 77° и другие насыщ. полимеры циклопентадиена являются ценными компонентами В. В смесях с другими В в зависимости от взятых колич. соотношений компонентов получают В с повышенной или пониженной т-рой плавления. Соответствующим подбором условий полимеризации можно получить продукт с требуемой т-рой плавления или неплавящиеся полимеризаты.

Л. Михельсон

**34074 П. Способ и аппарат для регенерации воска.** Мак Дональд (Dewaxing methods and apparatus. McDonald Dan). Пат. США 2746862, 22.05.56

Способ экстрагирования воска органич. р-рителями из покрытых или пропитанных им материалов (главным образом отходов вощеной бумаги) состоит в следующем: бумагу непрерывно подают и последовательно погружают в несколько отделенных друг от друга подогреваемых ванн с р-рителем (напр., перхлорэтилен, трихлорэтилен, хлористый этилен, тетрахлорэтан, пентахлорэтан). Ванны помещены в камере, полностью изолированной от внешнего воздуха и запол-

ненной парами р-рителя и азеотропной смеси его с водой. Т-ру ванн поддерживают на уровне между т-рами кипения азеотропной смеси и чистого р-рителя. Бумажную массу из каждой ванны перед погружением в следующую лопастями конвейера поднимают над уровнем ванн, при этом с массы стекает р-р. Свежий р-ритель непрерывно поступает в последнюю из серии ванн и движется в остальные ванны навстречу потоку бумаги. Бумагу из последней ванны, через гидравлич. затвор из р-рителя, подают во вторую закрытую камеру, заполненную перегретым паром р-рителя, в атмосфере которого из уже освобожденной от воска бумаги удаляется р-ритель. Из второй камеры бумагу перемещают в третью через резервуар с водой, подогретой до т-ры между точками кипения азеотропной смеси и воды; в этом резервуаре бумага освобождается от остатков оставшегося в ней р-рителя путем образования с водой азеотропной смеси и испарения ее. Пары из второй и третьей камер удаляются и затем конденсируются. Патентом предусматривается и аппарат, осуществляющий описанный процесс, типовой образец которого дается соответствующими чертежами и описанием. С. Светов

**34075 П. Способ изготовления мыла с добавлением силиконового масла. Нисиго, Оно.** Японск. пат. 8432, 21.12.54

5700 *кг* высоленного ядрового мыла смешивают с эмульсией, полученной из 800 *мл* 10%-ного водн. р-ра поливинилового спирта (мол. в. 800), 2,5 *л* сесквистеарата сорбитана, 3 *л* ализаринового масла и 5 *л* силиконового масла (полиметилсилоксан, вязкость 1000 *сст*) в 1,2 *л* петр. эфира. Указано, что полученное мыло не растрескивается и не размягчается чрезмерно при мытье. Е. Гаврина

**34076 П. Процессы и аппараты для формования мыла. Бьерр** (Procédés et appareils de boudinage du savon. Bierre Maurice-Adolphe). Франц. пат. 1121099, 20.07.56

Патентуется конструкция пелотезы, в которой выходящие из решетки элементарные «колбаски» имеют т-ру поверхностного слоя выше т-ры затверд. данного мыла, что достигается нагревом мыла, проходящего через отверстия решетки. Этот же эффект может быть достигнут продавливанием мыла через решетку, общая площадь отверстий которой составляет 0,8—1,3 площади диафрагмы пелотезы. Указано, что такая обработка позволяет получать нерастрескивающиеся куски мыла. Приведены схемы пелотезы и решетки. Ф. Неволин

**34077 П. Мыльные порошки** (Soap powders) [Unilever, Ltd]. Англ. пат. 734090, 27.07.55

Патентуется приготовление быстро растворяющихся и дающих устойчивую пену мыльных порошков, к которым добавляют 5—20% неполных эфиров глицерина и жирных к-т с 8—20 атомами С. Частички неполных эфиров глицерина могут либо обволакивать частички порошка, либо находиться в виде отдельных частичек. К мыльному порошку можно прибавить 5—20% $Na_2HPO_4$, в этом случае кол-во неполных эфиров глицерина и жирных к-т можно уменьшить до 2%. Ф. Неволин

**34078 П. Процесс приготовления моющих средств в форме брусков** (Procédé de fabrication de produits de lessovage en briques) [Metallgesellschaft A.-G.]. Франц. пат. 1110253, 10.02.56

Приготовление имеющих заданную форму моющих средств из синтетич. продуктов (алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты) представляет трудности, так как при употреблении они теряют свою форму. Установлено, что эфиры фосфорных к-т, особенно ортофосфорной к-ты, пригодны в качестве добавок при изготовлении моющих средств в форме брусков. Примеры. Состав моющего средства (в %): 1) Na- или смесь Na- и K-солей жирных к-т (ЖК) растительных масел 23; ЖК кокосового масла 14,5; пальмового масла 38; моноoктодецилфосфорной к-ты 20; дидодецилфосфорной к-ты 3 и смоляных к-т 1,5; 2) соли: ЖК растит. масел 10; моноизододецилфенилфосфорной к-ты 13; ЖК пальмового масла 38,5; моноoктодецилфосфорной к-ты 20; гликолята целлюлозы 3; смоляных к-т 1,5; 3) арахидного мыла 30, мыла из стеариновой к-ты 33 и продукта, полученного из 700 вес. ч. полиэтиленгликоля с 155 вес. ч. хлорокиси фосфора с последующим омылением водой и нейтр-цией посредством NaOH, 33. Ф. Неволин

**34079 П. Получение моющих составов из высокомолекулярных полимеров** (High molecular weight polymer detergent compounds and method of making the same) [Wyandotte Chemicals Corp.]. Англ. пат. 731603, 8.06.56

Присоединяя путем полимеризации цепи из окиси пропилена к соединению с одним или более реакционноспособных атомов Н (напр., пропиленгликоль, глицерин, сахароза, этилендиамин, ацетамид), получают полимер со средним мол. в. 900, реагирующий далее с окисью этилена. Полученный продукт содержит 20—90 вес.% оксиэтиленовых групп и обладает моющими свойствами. Окись пропилена быстро вводят в р-р NaOH в пропиленгликоле, нагретый до 120°, в атмосфере $N_2$. После охлаждения, нейтр-ции и фильтрации получают продукт со средним мол. в. 1620. Добавляют NaOH и проводят такую же р-цию с окисью этилена, что повышает мол. вес до 2680. Ю. Васильев

**34080 П. Процесс приготовления твердых или полутвердых композиций, содержащих твердые или жидкие моющие средства. Краус, Краус** (Procédé de préparation de compositions solides ou semi-solides contenant un solide ou liquide en dispersion, tel qu'un détersif. Kraus Alfred, Kraus Hanus). **Франц.** пат. 1121446, 14.08.56

Патентуется способ приготовления твердых или полутвердых композиций моющих средств с использованием для этой цели лактата Са (I). Пример. 1. Нагревают при 95° до полного растворения 16 ч. гидратированного I ($5H_2O$) и 25 ч. воды. Прибавляют 23 ч. крахмала и продолжают нагревание до разрушения гранул крахмала. Понижают т-ру на несколько градусов и добавляют 36 ч. товарного «типола», содержащего 83% активного в-ва. Охлаждение смеси приводит к постепенному ее отвердеванию. Полученный продукт имеет блестящую поверхность и ведет себя при употреблении, как обычное туалетное мыло. 2. Приготовляют смесь (в ч.): лаурилсульфата 65, глицерина 0,4, трагаканта 1,7, безводн. I 4,5, воды 29. Композиция затвердевает в процессе перемешивания и формуется в виде кусков. Ф. Неволин

**34081 П. Процесс приготовления пасты из поверхностноактивного вещества, предназначаемой для сушки распылением** (Procédé de préparation d'une dispersion d'un produit tensio-actif destiné à être séché par atomisation) [Sinnova ou Sadic]. Франц. пат. 1121649, 22.08.56

Часто пасты поверхностноактивных в-в до наполнения их минер. солями и сушки приходится длительно хранить при различных т-рах. Обычно такие пасты во время хранения расслаиваются на фазы (жидкую и пастообразную). Способ приготовления гомог., устойчивых при хранении, паст состоит в интенсивной механич. обработке исходной пасты с помощью быстроходных мешалок, турбомешалок, ультразвуковых установок. В процессе обработки рекомендуется замешивать небольшие кол-ва воздуха, что увеличивает устойчивость пасты. Такая обработка может быть проведена в процессе нейтр-ции синтетич. сульфопроизводных

или после нее. Обработка может производиться периодич. или непрерывным методом. Ф. Неволин

**34082 П. Моющие композиции. Файк, Ситон** (Detergent compositions. Fike Elmer A., Seaton William H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2744874, 8.05.56

Конц. водн. р-ры синтетич. моющих средств (МС) при хранении выделяют осадок, а твердые МС пылят. Патентуются композиции МС, не имеющие этих недостатков. 1. Моющая композиция, содержащая алкилбензолсульфонат Na (I) с алкильной цепью в 9—16 атомов С, 0,5—5% соединения структуры $R—CH_2O-(C_2H_4O)_nH$ (II), где R — 5-членный гетероциклич. радикал, содержащий 4 атома С и атом кислорода, $5 \leqslant n \leqslant 15$. 2. Моющая композиция, содержащая I, 0,5—5% в-ва $OCH_2—CH_2—CH_2—CH—CH_2O(C_2H_4O)_nH$ (кольцо: O—CH), $5 \leqslant n \leqslant 20$. 3. Моющая композиция в порошкообразной форме, содержащая 35—65 ч. I, 65—35 ч. сульфата Na, 0,5—5% II. 4. Моющее средство, состоящее из р-ра I и 1—10% в-ва ф-лы RO(R′O)H, где RO — остаток после удаления водорода из карбинола, замещ. 5-членным гетероциклич. радикалом, содержащим 4 атома С и один атом кислорода, R′ — алкиленовая группа с 2—4 атомами С и $5 \leqslant n \leqslant 20$. Ф. Неволин

**34083 П. Конденсат окиси этилена с отработанным пальмовым маслом. Кейс** (Alkylene oxide condensate of discard palm oil. Case Everett N.) [Sinclair Oil and Gas Co.]. Пат. США 2745855, 15.05.56

Патентуются продукты, полученные конденсацией (ПК) отработанного (при лужении листовой стали) пальмового масла (I) с окисью алкилена (II), имеющей 2 или 3 атома С, с вес. отношением II к I = = 2 : 2,5; ПК I с окисью этилена (III) с вес. отношением III к I = 0,5—1,75, и ПК с приблизительно равными кол-вами III и I. Предложенный конденсат служит для полного разделения эмульсий воды в масле и применяется как в чистом виде, так и в смеси с другими обычными деэмульгаторами. Пример: загружают в реактор (Р) с мешалкой 265,7 *кг* I и 1,7 *кг* конц. р-ра КОН (катализатор), нагревают до 162°, эвакуируя воздух из Р для снижения содержания атмосферного $O_2 < 0,1\%$ (по объему); если это невозможно, Р продувают инертным газом (азотом, метаном, этаном, пропаном, бутаном) и вводят 12,7 *кг* III (осторожно следя, чтобы давление в Р не превышало 5,4—6,1 *ати*); по завершении р-ции (падение давления до 1,02 *ати*) добавляют вторую порцию III и нагревают до 180°, затем прекращают нагревание и поддерживают т-ру 180—190° и давл. 5,4—6,1 *ати*. Перемешивание производят в течение всей операции. После добавления 252,4 *кг* III и завершения р-ции удаляют из Р 207 *кг* ПК, затем вводят еще 21,8 *кг* III и удаляют 207 *кг* ПК и, наконец, вводят 10,4 *кг* III и удаляют остальной ПК. Всего добавляют 284,7 *кг* III к 335 *кг* I. 3 порции ПК имеют отношение III к I соответственно 0,75, 0,85 и 0,95. Общее время р-ции, исключая время для достижения т-ры начала р-ции, ~4 часа. Нагревание реакционной массы до 180—190° может производиться как за счет тепла, выделяющегося при р-ции, так и из посторонних источников (перед введением III). А. Вавилова

**34084 П. Этенокси-N-моноэтаноламиды таллового масла. Карнс, Бут** (Ethenoxy-N-monoethanolamides of tall oil. Carnes Joseph J., Booth William T., Jr) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2744888, 8.05.56

Патентуются новые неионные поверхностноактивные в-ва — этенокси-N-моноэтаноламиды (I), смеси к-т таллового масла (ТМ), содержащего 80—20 вес.% жирных к-т (в частном случае 40—60%) с 16—18 атомами С, 20—75 вес. % абиетиновой к-ты (II) (в частном случае 30—60% II) и 5—10% неомыляемых (производные I содержат 4—25 этеноксигрупп в молекуле), а также способ получения названных соединений нагреванием неочищ. или рафинированного ТМ с избытком (сравнительно с эквимолекулярным кол-вом) 3—10% моноэтаноламина (III) при т-ре кипения смеси (~200°) с одновременной конденсацией и удалением воды, нагреванием при той же т-ре после прекращения выделения воды до снижения содержания к-т в продукте р-ции (считая на II) до < 3%, отгонкой в вакууме избытка III и пропусканием окиси этилена (IV) в реакционную массу в присутствии щел. катализатора при 100—150° до введения 4—50 молей (в частном случае 8—50 молей) на 1 моль N-моноэтаноламида к-ты ТМ. В примерах описаны опыты получения по указанному способу I из разных образцов ТМ при разных кол-вах реагентов, разных т-рах и продолжительности обработки, а также внешний вид и характеристики исходных и получаемых продуктов. Н. Эвергетова

**34085 П. Гидроксилирование растительных масел и их производных. Джулиан, Айвсон, Радлов** (Hydroxylation of vegetable oils and products thereof. Julian Percy L., Iveson Herbert T., Radlove Sol B.) [The Glidden Co.]. Пат. США 2752376, 26.06.56

Способ получения производных растительных масел с высокими поверхностноактивными свойствами состоит в том, что масло, содержащее по крайней мере одну ненасыщ. жирную к-ту или ненасыщ. продутое масло или смесь того и другого масла [соевое (натуральное или продутое) масло, хлопковое и льняное продутые масла, арахисовое, кукурузное, сафлоровое, подсолнечное и т. п. масла], обрабатывают при т-ре несколько выше 70° р-ром $H_2O_2$ с конц-ией $\geqslant 70\%$ в присутствии водорастворимой низкомолекулярной оксикарбоновой к-ты (молочная (I) или винная к-та или смесь этих к-т в кол-ве 0,25—0,55 молей на гидроксильную группу, вводимую в исходный глицерид). При этой обработке происходит гидроксилирование исходного глицерида, причем гидроксильные группы вводятся по месту двойной связи без разрушения глицеридной структуры обработанного масла, а ИЧ снижается по меньшей мере на 20 ед., достигая величины $\geqslant 15$ (предпочтительно между 15 и 30). Примеры. 1. 129 *г* рафинированного соевого масла (ИЧ 132,5) и 30 *г* 85%-ного р-ра I нагревают при перемешивании при 90—100°, после чего к смеси добавляют каплями в течение 3 час. 48 *г* 90%-ной $H_2O_2$ и продолжают нагревание 2,5 часа, затем массу дистиллируют под вакуумом до получения сухого вязкого продукта с ИЧ 22,7 и кислотным числом (КЧ) 19,5; 2. 454 *г* соевого масла (ИЧ 133), 72 *г* 85%-ной I и 136 *г* 27,5%-ной $H_2O_2$ перемешивают в аппарате со стеклянным дефлегматором и нагревают в течение 8,5 час. при 85—95° под вакуумом. Полученный светло-желтый дистиллят (498 *г*) имеет ИЧ 104 и КЧ 25,6; 3,258 *г* продутого в течение 11 час. при 100—110° хлопкового масла (до снижения ИЧ с 109 до 94,5) нагревают с 57,4 *г* 85%-ной I до 78° и добавляют 62,3 *г* 90%-ной $H_2O_2$. По окончании экзотермич. р-ции смесь нагревают (1 час) при 85—90°, затем массу охлаждают, промывают и высушивают под вакуумом на водяной бане. Полученный продукт (282,5 *г*) имеет ИЧ 25,6 и КЧ 13,1. Г. Фрид

**34086 П. Способ мытья тканей. Зелле** (Verfahren zum Waschen von Textilien. Selle Hans-Dieter) [VEB Chemische Fabrik Grünau]. Пат. ГДР 13313, 21.06.57

Продукты конденсации белковых в-в с жирными к-тами, имеющими 8—22 атомов С, обладают невысоким моющим действием. Патентуется способ, повы-

шающий их моющую способность, состоящий в полной или частичной замене щел. или аминовых соединений этих продуктов конденсации магниевыми соединениями. Для этого к 1000 *г* полученного обычным методом конденсата, нейтрализованного щелочью, добавляют при перемешивании при 50—60° 50 *г* кристаллич. $MgCl_2$.

Ф. Неволин

34067 П. **Средство для чистки в форме тампона, пропитанного поверхностноактивным веществом.** **Макси, Сандерс** (Impregnated scouring pad. **Maxcy William J., Sanders Herbert L.**) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2733211, 31.01.56

Патентуется усовершенствованное средство для чистки алюминиевых поверхностей, представляющее собой стальное волокно, пропитанное не содержащей мыла смесью, состоящей из 150 вес. ч. Na-соли олеилизотионата (I) и 850 вес. ч. кукурузного декстрина (II). Могут быть применены аналогичные поверхностноактивные в-ва общей ф-лы RCOY, где R — алифатич. углеводородная цепь, содержащая 11—17 атомов C, блокированных простой или сложной эфирной связью. $Y-O(CH_2)_2SO_3Na$, $SO_3Na$ или $N(CH_3)(CH_2)_2SO_3Na$. Пример. 850 вес. ч. II равномерно распределяют в 1500 вес. ч. воды. Смесь нагревают до 85° на паровой бане, выдерживают при этой т-ре $\sim$10 мин., в течение которых II набухает, и затем прибавляют при перемешивании 150 вес. ч. I. Полученной горячей композицией заливают стальное волокно, помещенное в металлич. форму. Сформированное чистящее средство подсушивают при 85°. В состав композиции вместо I могут быть введены в том же кол-ве Na-соль олеилметилтаурина или лаурилнатрийсульфат. В состав спец. композиций дополнительно вводят различные синтетич. водорастворимые, стабилизирующие и красящие в-ва, а также средства, предохраняющие от коррозии и плесени. Напр., распределяют 650 вес. ч. II в р-ре 186 ч. мочевины в 1500 ч. воды. К приготовленной в указанных выше условиях смеси прибавляют 30 ч. I, 120 ч. алкилфенилполигликолевого эфира, 10 ч. $NaNO_3$, 0,7 ч. красителя диазо-бриллиант-скарлет 3G, 0,7 ч. диамино-скарлет 3ВА и 2 ч. пентахлорфенола.

Т. Кефели

---

См. также: Развитие Андижанского масложиркомбината за годы Сов. власти 31313. 50-летие Миллеровского маслоэкстракционного з-да 31314

## УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

34088. **Влияние неорганических и органических соединений на вязкость. Фримлова, Мирчев** (Vliv anorganických a organických sloučenin na viskositu. **Frimlová Zdenka, Mirčev Atanas**), Listy cukrovarn., 1957, **73**, № 10, 220—225 (чешск.; рез. русск., нем.)

Изучались изменения вязкости чистых р-ров сахарозы в зависимости от присутствия неорганич. и органич. соединений. Показано, что соли $NH_4Cl$, KCl и KBr понижают вязкость р-ров сахарозы. Прочие неорганич. соединения повышают их вязкость, причем максим. действие обнаружили NaOH и $NaCO_3$. Соединения Na повышают вязкость более, чем соединения K. Соли Ca также увеличивают вязкость. Наоборот, органич. в-ва на увеличение вязкости действуют незначительно. В большинстве опытов найдено соотношение между влиянием различных соединений на вязкость р-ра сахарозы и их патокообразующими свойствами.

Н. Баканов

34089. **На сахарных заводах Дании и Голландии. Епишин А. С.,** Сахарная пром-сть, 1956, № 10, 52—59

Приводятся сведения о состоянии сахарной пром-сти Дании. Рассмотрены вопросы, касающиеся свеклосеяния, сахаристости свеклы, технологич. схема, потери сахара в произ-ве, расходы топлива, известняка, штаты и затраты рабочей силы. Даны показатели работы за 1955 г. 8 датских з-дов из 9 имеющихся. См. также РЖХим, 1957, 70368.

Г. Бенин

34090. **Производство сахара. III. Куоколу** (Fabricaçao do açúcar. III. **Cuocolo Miguel Romeu**), Rev. brasileira guim., 1953, 36, № 214, 233—236 (порт.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 60068

34091. **Затруднения фильтрации в сахарном производстве в 1956/57 г. Вейнрих, Яношфи** (Szűrési nehézségek az ácsi Cukorgyárban az 1956/57-es üzemévben. **Weinrich Bódog, Jánosfy Károly**), Cukoripar, 1957, **10**, № 9—10, 184—187 (венг.; рез. русск., нем.)

Причиной затруднений в фильтрации соков была порча свеклы из-за многократного замерзания и оттаивания, причем большую роль играло образование продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (в том числе поступающих с возвратной водой на диффузию). Развитие микроорганизмов в заводских соках локализировалось усиленной дезинфекцией. Фильтрация облегчалась при увеличенной даче извести (свыше 0,5%) на холодную преддефекацию и возврате $\geqslant$25—30% нефильтрованного сока 1-й сатурации в диффузионный сок.

Г. Таращанский

34092. **Вопросы теплового хозяйства диффузионной установки. Краузе** (A diffuziós telep hőgazdálkodási kérdései. **Krause Gyula**), Cukoripar, 1955, 8, № 4, 71—73; № 5, 93—96; 118—120 (венг.)

Описаны процессы, проходящие при работе диффузионной установки (ДУ), исследована работа идеальной ДУ, потребности воды для ДУ; исследовано тепловое х-во ДУ и рассмотрен расчет калоризатора.

М. Г.

34093. **Возврат диффузионных вод на диффузионную батарею для вторичного использования. Петшиковский, Годвод, Заремба** (Zawracanie wód dyfuzyjnych na baterię dyfuzyjną w świetle praktyki całokampanijnej. **Pietrzykowski Tadeusz, Godwod Stanisław, Zaręba Zbigniew**), Gaz. cukrown., 1957, 59, № 6, 157—162 (польск.)

В 1955 г. исследована работа сахарного з-да с вторичным использованием диффузионной воды (ДВ), а также воды из прессов (ВП). Описана технология работы, дан полный баланс водяного х-ва з-да, приведены исчерпывающие данные, характеризующие работу отдельных станций, состав сточных вод и качество продукта. ДВ и ВП очищались на фильтре Рольфоффа. Испытан также декантатор, который дает лучший эффект очистки, но требует добавки антисептич. в-в (иначе снижается pH). Кроме этого ВП добавочно очищалась дефексатурацией. Вторичное использование ДВ и ВП уменьшает расход чистой воды и потери сахара; работа аппаратуры и качество продукта не ухудшаются, но увеличивается кол-во мелассы и наблюдается коррозия насосов.

Я. Штейнберг

34094. **К теории первой сатурации. Бурианек, Дурдик** (Přispěvek k theorii I. saturace. **Buriánek Josef, Durdík František**), Listy cukrovarn., 1957, **73**, № 10, 225—226 (чешск.; рез. русск., нем.)

Описаны определения с применением прибора Варбурга конц-ии связанной $CO_2$ в соках 1-й сатурации.

Установлено и показано графически, что конц-ия $CO_2$ на 1-й сатурации достигает максимума дважды, при наличии извести в соке присутствует комплексное соединение $CO_2$ и $Ca(OH)_2$, находящееся в неравновесном состоянии, что зависит от т-ры и конц-ии р-ра. С ростом кол-ва связанного $CO_2$ увеличивается вязкость р-ра и уменьшается скорость его фильтрации; эти дефекты сока могут быть устранены применением средств, снижающих кол-во связанного $CO_2$, что ограничивает образование комплексных соединений. Комплексные соединения находятся и в соке последней сатурации. Н. Баканов

**34095. Непрерывная фильтрация сока 1-й сатурации.** Виг (Az I. szturációs iszap folytonos szűrése. Vigh Albert), Cukoripar, 1957, **10**, № 9—10, 179—181 (венг.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты испытаний на з-де Мезехедеш установки для непрерывной фильтрации сока 1-й сатурации (состоящей из 1 отстойника-грязесгустителя и 1 вакуум-фильтра), показавшей хорошие результаты, особенно при горячей прогрессивной преддефекации, с возвратом части нефильтрованного сока 1-й сатурации в сырой сок. Установка действовала бесперебойно и при переработке порченой свеклы. Дана схема. Г. Таращанский

**34096. Исследование процесса непрерывной варки утфеля в аппарате инженера Може. Петшиковский, Ничке** (Badania procesu gotowania cukrzycy w sposób ciągły w aparacie patentu inż. Morze. Pietrzykowski Tadeusz, Nitschke Zygmunt), Gaz. cukrown., 1957, **59**, № 4, 103—106 (польск.)

Исследована работа аппарата для непрерывной варки утфеля. Дана схема и описана технология работы. Результаты пробных варок сравнены с результатами переработки того же сырья на периодич. аппаратуре. Непрерывная варка не дает сахара с требуемыми кристаллами, окраска утфеля увеличивается на 100%, производительность аппаратуры уменьшается в два раза, продолжительность центрифугирования увеличивается, выход белого сахара — до 40%. Конструкция аппаратуры должна быть доработана. Я. Штейнберг

**34097. Тепловой баланс варки утфеля. Грубишек** (Tepelná bilance varu cukroviny. Hrubíšek Josef), Listy cukrovarn., 1957, **73**, № 10, 227—232 (чешск.; рез. русск.)

Описана методика и результаты исследования варки утфеля и подробный расчет материального и теплового балансов. Показано, что на нагрев сиропа расходуется 21,2% всего тепла; потери в конденсаторе составляют 17,2%, а потери на лучеиспускание и при пропарке достигают 2%. Расход пара (640 *кал/кг*) на выпаривание 1 *кг* воды определился в 1,11 *кг*. Установлена норма расхода пара 0,9 *кг* на 1 *кг* сахара. Н. Баканов

**34098. Разделение сахаров на угольных колоннах по градиенту элюции. Джермин** (The separation of sugars on carbon columms by gradient elution. Jermyn M. A.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 1, 55—78 (англ.)

Выяснено влияние различных факторов на извлечение сахаров из костяного угля. В зависимости от конц-ии водн. р-ров органич. в-в, применяемых в качестве десорбентов, можно без особых трудностей достигнуть при известных условиях разделения целлоолигоглюкозидов из р-ров кислотного гидролиза целлюлозы. Опыты проводились с р-рами сахарозы, лактозы, мелибиозы, целлобиозы и другими сахарами. Установлено, что десорбция сахаров, адсорбированных костяным углем, органич. в-вами, растворенными в воде, по градиенту конц-ии объясняется тем, что сахар и органич. молекула десорбента являются простыми конкурентами для одной и той же активной поверхности. Г. Бенин

**34099. Современное состояние сушки и брикетирования жома и других кормов в сахарной промышленности. Чигал, Чиж** (Dnešní stav sušení o briketování vyloužených řízků a jiných krmiv v cukrovarnictví. Číhal Karel, Číž Karel), Listy cukrovarn., 1957, **73**, № 11, 249—255

Обзорная статья о теоретич. основах процессов сушения, методах сушки и хим. состава сухого жома (чистого и в смеси с мелассой). Описаны схемы произ-ва, конструкции и характеристики аппаратов для сушки и брикетирования отходов сахарного произ-ва; приведены тепловые показатели сушилок. Библ. 59 назв. Н. Баканов

**34100. О сушке зерна на сахарных заводах. Дума** (Czy suszyć ziarno w cukrowniach? Duma Zdzisław), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, **1**, № 4, 3—6 (польск.)

Установлено, что применение, в случае необходимости и для использования оборудования вне сезона, барабанных сушилок жома типа Бютнера экономически целесообразно. Пропускная способность сушилок 6,5—9,6 *т/час* в зависимости от исходной влажности зерна (З) и т-ры газов. Рекомендуется сушить З только до 13—14%-ной влажности. Дальнейшее снижение влажности З на 1% потребовало бы повышения т-ры нагрева З на 8,3° и соответствующего повышения т-ры газов на 41,5°, что связано со значительным повышением расхода топлива и опасностью снижения качеств. показателей З. Нагрев З при сушке до 56° несколько повышает степень всхожести З, снижение которой наблюдается только при повышении т-ры нагрева З > 60°. Нагрев З до ~60° оказывает положительное действие на хлебопекарные свойства З. При нагреве З до 90° не происходит никаких структурных изменений алейронового слоя З. Сушка З на барабанных сушилках для жома способствует частичной очистке З от посторонних примесей. Г. Ошмин

**34101. Метод выращивания кристаллов сахарозы в лабораторных условиях. Герасименко А. А., Головин П. В., Абрамова М. А.,** Сахарная пром-сть, 1957, № **11**, **71**

По разработанной новой методике ~0,5 *л* 72—75%-ного р-ра сахарозы в открытой колбе емк. 1 *л* выдерживают 5—6 дней. Полученные кристаллы < 0,1 *г* на нити наращивают до 0,4—0,8 *г* в течение 10—14 дней, при ~ 20°, в р-ре 68,3—68,6%-ной сахарозы в колбах емк. 50 *мл*. Окончательное наращивание проводили 10—12 час., зажимая кристалл между концами стальной дугообразной проволоки. М. Гарденин

**34102. Определение рафинозы и других сахаров в патоке методом хроматографии на бумаге. Гольдфарб Р. И., Коваль В. Г.,** Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. и ликеро-водочн. пром-сти, 1956, вып. 3, 103—115

Описаны работа по выбору несложного способа качеств. определения рафинозы путем изучения методов восходящей, нисходящей и радиальной хроматографии. Уточнен углеводный состав мелассы, в частности наличие в ней рафинозы и трисахарида кестозы, которые в отдельных случаях не обнаруживаются кислотно-инверсионным методом. Определены р-рители и проявители для качеств. определения сахаров и изучено влияние конц-ий их р-ров на результаты определений. Применение способа радиальной хроматографии ускоряет качеств. определения сахаров до 8—10 час. М. Гарденин

**34103. Микробиологическое испытание сахарных сиропов с помощью молекулярных мембранных фильтров. Колман, Бендер** (Microbiological examination of liguid sugar using molecular membrane filters

Coleman Mary Catherine, Bender C. R.), Food Technol., 1957, **11**, № 7, 398—403 (англ.)

Описаны конструкция молекулярных мембранных фильтров и работа с ними при исследовании проб сахарных сиропов на зараженность их микрофлорой. Применение мембранных фильтров позволяет определить кол-во микроорганизмов в сахарном р-ре в течение 28 час., в то время как по обычному методу требуется 4—5 дней. Определения проводились в сиропах, выпускаемых в США сахарорафинадными з-дами для кондитерской, хлебопекарной, безалкогольной и других отраслей пром-сти. Г. Бенин

34104. **Влияние гликоль-расщепляющих реагентов на коричневые продукты, выделенные из тростниковосахарной мелассы диализом. Бинкли** (The action of glycol-splitting reagents on the dialysed browning products from cane final molasses. Binkley W. W.), Internat. Sugar J., 1957, **59**, № 703, 178—180 (англ.)

Окисление с помощью метаперйодата натрия коричневых продуктов (меланоидинов), выделенных путем диализа мелассы одного из тростниковосахарных з-дов Флориды (США), позволило идентифицировать первичные и вторичные р-ции, протекающие при таком окислении, и высказать предположение, что гексозные остатки меланоидинов имеют фуранозную структуру. Г. Бенин

34105. **Стандартный метод определения влажности сахара-рафинада надо уточнить. Кац В. М.,** Сахарная пром-сть, 1957, № **11**, 79

При предварительном измельчении для получения средней пробы теряется часть влаги и образец рафинада для анализа является частично подсушенным, что подтвердил проведенный опыт. Ставится вопрос об уточнении методики; одновременно отмечается необходимость исправления ф-лы для определения цветности, где пропущен уд. вес испытываемого р-ра. М. Гарденин

34106. **Расчет и конструкция экспериментального трехвальцового пресса. Крофорд** (The design and construction of an experimental threeroller mill. Crawford W. R.), Chem. Ind. and Engng, 1957, **8**, № 6, 28—31 (англ.)

Описана эксперим. установка с трехвальцовым прессом для определения условий, необходимых для максим. извлечения сахара из сахарного тростника (Т). Стальной ленточный транспортер подает Т в небольшой дезинтегратор, из которого Т направляется в питательный бункер и с определенной скоростью ссыпается на ленту второго транспортера, подающего Т в приемный бункер пресса, наклоненный под углом 55°. Вальцы пресса (диам. 450 *мм*, длина 30 *мм*) вращаются примерно с такой же скоростью, что и приводные барабаны второго транспортера. Приводной механизм позволяет изменять окружную скорость вальцев в пределах 5—16,5 *м/мин*. Б. Сумм

34107. **О работе фильтрпрессов. Ландри** (Filter press operations. Landry J. T., Jr), Internat. Sugar. J., 1957, 59, № 707, 309—310 (англ.)

На тростниковосахарном з-де Терребонн (США) взамен вакуум-фильтров для фильтрации грязевой суспензии из отстойников Дорра были установлены 8 обычных фильтр-прессов (по 20,2 $м^2$) с толщиной рам 37 *мм*. Потери сахара в грязи стали (по весу тростника) 0,153%, вместо 0,379% при вакуум-фильтрах, что перекрыло увеличенный расход на рабочую силу (5 человек в смену) и дополнительные затраты на фильтрпрессный холст. Г. Бенин

34108. **Техническое усовершенствование оборудования для сахарных заводов. Шкрабал** (Technický vývoj ve strojním zařízení cukrovarů. Skrábal Miroslav), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 8, 425—430 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Обзорная статья об усовершенствовании оборудования, изготовляемого в Чехословакии для сахарной пром-сти, в области механизации работ по хранению сахарной свеклы и готовой продукции, фильтрации на вакуум-фильтрах, автоматич. центрифуг и непрерывнодействующих диффузионных батарей, выпарных установок с тепловыми насосами и др. Даны чертежи новой аппаратуры. Н. Баканов

34109. **Измерение и регулирование удельного веса. Эдль** (Měření a regulace specifické váhy. Edl Jaroslav), Listy cukrovarn., 1957, **73**, № 10, 7—12, (чешск.)

Изложена теория и описаны аппараты для непрерывного измерения плотности (уд. веса) жидкостей поплавковыми, пневматич. (простыми и дифференциальными), манометрич. и сравнительными плотномерами. Даны схемы установок приборов и некоторые их константы. Н. Баканов

34110. **Требования к монтажу спаренных диффузионных батарей. Герус Г. М.,** Сахарная пром-сть, 1957, № 9, 24—25

Для наиболее полного использования мощности двух батарей (Б) следует обеспечить каждую Б индивидуальными мойкой, элеватором, весами, свеклорезками, стружечным транспортером и насосом барометрич. воды. Допустима установка двух одинаковых Б при общих мойке, элеваторе, весах и свеклорезках. Не следует устанавливать Б различной емкости. М. Гарденин

34111. **Автоматизация технологических процессов. Шарейко** (Automatyzacja procesów technologicznych. Szarejko Roman), Gaz. cukrown., 1957, **59**, № 10, 257—260 (польск.)

Описаны способы регистрации и автоматич. регулирования производственных процессов на сахарных з-дах ФРГ и Франции: т-ры и откачки сока при периодич. диффузии, предварительной и основной дефекаций, 1-й и 2-й сатураций и периодич. центрифугирования. Приведены схемы автоматич. регулирования т-ры диффузии, откачки сока и 1-й и 2-й сатураций по показателям pH или по кол-ву сока и pH. Обсуждены возможные пути автоматизации процессов на сахарных з-дах ПНР. Г. Ошмян

34112. **О связи в работе силовых установок и испарительных станций сахарных заводов. Эрченти** (Erőtelep ės pároló állomás kapcsolási módjai. Ercsényi István), Cukoripar., 1956, **9**, № 1, 9—12 (венг.)

Разобраны схемы работы теплоэлектрогенераторов, работающих с противодавлением и с использованием отходящего пара для обогревания в выпарке. М. Г.

34113. **Автоматическая упаковка в маленькие пакеты** (Automatische Verpackung in Kleinpackungen. **Fr. H.**), Z. Zuckerind., 1957, **7**, № 11, 552—553 (нем.)

Даны краткие описания с фотоснимками автоматич. установок для упаковки: сахарного песка в двойные пакеты, кускового сахара в простые картонные пакеты с контролированием веса, для разделки и упаковки кускового сахара в картонные коробки весом 1 *кг*, заверточно-упаковочной машины для кускового сахара ранжированного и бесформенного, а также для кофе и сахарной пудры. Г. Таращанский

34114. **Новые возможности промышленного использования сахара и мелассы. Никель** (Nowe możliwości przemysłowego użytkowania cukru i melasu. Nikiel Stanisław), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 10, 421—424 (польск.)

Обзор современных достижений в области использования сахара и мелассы в качестве сырья для выработки различных продуктов хим. пром-сти. Библ. 16 назв. Г. Ошмян

34115. **Химические производные сахара и их промышленное применение. Дюбур** (Les dérivés chimiques

du sucre à l'usage industriel. Dubourg J.), Alcool et dérivés, 1957, № 73, 3, 5—10 (франц.)
См. также РЖХим, 1957, 78619. Г. Т.

34116. Крахмал.— (Stärke — Wesen und Wirkung.—), Wäscherei — Techn. und — Chem., 1957, 10, № 12, 874, 876, 878 (нем.)
Популярная обзорная статья по физ.-хим. свойствам крахмала с описанием различных его видов и модификаций. Н. Б.

34117. **Химия крахмала. Никуни** (Nikuni Ziro), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 10, 591—596 (японск.)

34118. **К вопросу о получении депрессирующих растворов крахмала. Горловский С. И.,** Обогащение руд, 1957, № 1, 41—43
Обзорная статья о физ.-хим. свойствах крахмала и его дериватов, применении крахмала и декстрина для обогатительных флотационных процессов. Библ. 15 назв. Н. Баканов

34119. **Производство искусственного меда и сиропа в Германской Демократической Республике. Токарев Л. И.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 11, 41—42
Рецептуры, кондиции и технология приготовления искусств. меда в ГДР. Основной ингредиент меда — инвертированный минер. к-той сироп свекловичного сахара. А. Кононов

34120. **Модифицированная анилинхлоридная проба для обнаружения технического инвертного сахара в меде. Митра, Чаттерджи** (A modified aniline chloride test for the detection of technical invert sugar in honey. Mitra S. N., Chatterji R. K.), Sci. and Culture, 1957, 23, № 2, 97—98 (англ.)
К 6 *мл* разбавленного 2 ч. дистил. воды 1 ч. меда добавляют 4 *мл* свежеприготовленного р-ра из 10 *мл* анилина и 3 *мл* соляной к-ты, уд. в. 1,125. Перемешивают 30 сек. встряхиванием и оставляют на 1 час. Верхний створоженный слой анилина приобретает окраску: от фальсифицированного меда — красную; от натурального — белую или слабую тускло-желтоватую; от натурального перегретого — грязно-шоколадную; от фальсифицированного перегретого — темную с красным оттенком. Проба позволяет отличать натуральный мед от фальсифицированного технич. инвертным сахаром, даже если мед потемнел от нагрева. А. Кононов

---

34121 П. **Очистка растворов фруктозы ионитами. Кушинг, Дейвис** (Ion exchange purification of fructose solution. Cushing Ira B., Davis Raymond V.)[Abbott Laboratories]. Пат. США 2753279, 3.07.56
Очистка р-ров фруктозы, полученных путем окисления многоатомных спиртов (напр., маннитола, с применением для брожения Acetobacter suboxydans NRRLB-72), состоит в том, что р-р фруктозы после брожения пропускают через сильно кислотный катионит и высоко основной анионит, и очищ. р-р выдерживают 15—60 мин. при $\sim 100°$ или 30 мин. при 114° и пропускают сперва через анионит, а затем через катионит, чтобы кислотность р-ра была бы $\sim 3{,}5$ pH. Фруктоза, полученная кристаллизацией из р-ра, очищ. по этому способу, при последующей стерилизации ее р-ров (для медицинских целей) не дает окрашенных в-в. В качестве сильно кислотных катионитов могут быть применены: Amberlite IR-112, IR-120, IR-100; Dowex 50, Wafatite K., Duolite C-3 и C-10. Из высокоосновных анионитов рекомендуется применять одну из следующих марок: Amberlite IRA-400, IRA-410, Dowex 1-X8, 2, Duolite 2, A-42, и Permutit S-1. Г. Бенин

34122 П. **Грязесгуститель** (Épaississeur de jus) [Cie. de Fives-Lille pour Constructions Mécaniques et Entreprises]. Франц. пат. 1118866, 12.06.56
Установка для сгущения содержащихся в жидкости взвешенных загрязнений, в частности грязи сатурационного сока, представляет собой герметически закрывающийся горизонтальный цилиндрич. котел, в центре которого проходит горизонтальный вращающийся полый вал, на котором насажены пустотелые металлич. диски, разделенные внутри на несколько секторов. Каждый сектор соединен каналом с находящимися вне котла распределительными головками, соединяющими сектора с трубопроводами для отвода чистого сока и подвода сжатого воздуха для продувки секторов дисков. На диски натянута фильтровальная ткань. Сок под давлением подают в нижнюю часть котла. Приставшая к холсту на дисках грязь снимается спец. ножами и падает в устроенное сбоку корыто, из которого по мере сгущения удаляется через нижнее отверстие с помощью двойного шнека. Аппарат снабжен приборами для автоматич. контроля и регулирования взаимосвязанных кол-ва поступающего грязного сока и соответствующего вывода сока со сгущенной до установленной плотности грязью, а также для регулирования давления поступающего в аппарат сока и противодавления сжатого воздуха для продувки дисков. Г. Таращанский

34123 П. **Процесс производства крахмала, окисленного до карбоксилов** (Procédé de fabrication d'oxyamidons carboxylés) [Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine]. Франц. пат. 1127509, 18.12.56
Окисленный до карбоксилов крахмал (К), обладающий постоянной вязкостью и устойчивостью, получают обработкой суспензий К водн. р-рами хлористоводородных солей щел. металлов в кислой среде. Кол-во хлоридов по отношению к К берут 5—30% по весу так, чтобы конц-ия их в смеси составляла 10—70 *г* в 1 *л* воды. Обработку ведут при т-ре, исключающей растрескивание зерен К ($\sim 50°$), и в слабокислой среде при pH 4,5—5,5, когда еще не происходит разрушения цепочек по α-глюкозидной связи молекулы К. Обработку продолжают 5—20 час. После употребления (для целей пропитки, шлихтования, апретирования и загустки красок) такой дериват К удаляется промывкой слабой щелочью. Пример: 500 *л* крахмального молока, содержащего 100 *кг* сухих в-в, смешивают с 6,25 *л* технической 40%-ной уксусной к-ты и с 25 *кг* NaCl в закрытом резервуаре и при перемешивании нагревают 10 час. при 50°; затем фильтруют, обезвоживают, промывают водой и сушат при низкой т-ре. Н. Баканов

34124 П. **Кислотная и термическая обработка крахмальных паток и продукты, получаемые в результате таковой. Фецер** (Acid-heat treatment of starch syrups and the resulting products. Fetzer Walter R.) [Standard Brands Inc.]. Пат. США 2767109, 16.10.56
Для получения из кукурузных паток и сахара стойких, некристаллизующихся продуктов, содержащих редуцирующих в-в $> 62\%$ и декстрина 53—22%, считая на сухое в-во, обычную патоку 28—47° Bé нагревают до 77,5—149° в присутствии к-ты, при pH 0,5—2,0 до тех пор, пока удельное вращение ее не снизится минимум на 5°, но не ниже чем до 65°. Получившийся продукт нейтрализуют хим. средствами или на ионообменнике до pH 4—5. Пример: 22 *мл* (4,0 *г*) конц. $H_2SO_4$ смешивают с равным кол-вом воды и с 2 *л* кукурузной патоки 45° Bé, имеющей 44,2% редуцирующих в-в (РВ). Смесь, имеющая pH 1,0, нагревают на парафиновой бане при атмосферном давлении до 135° и кипятят 4,5 час. при 115,6—118,3°. После такой обработки патока получается прозрачная, янтарного

...рета и имеет содержание РВ 41,1%, а удельное вращение ее снижается с 150° до 89,7°. При изменении кол-ва к-ты и воды, плотности исходной патоки, времени и степени нагревания, можно получить конечный продукт с возрастанием РВ и другими пределами снижения удельного его вращения. Н. Баканов

34125 П. **Процесс выделения белков и витаминов из крахмальной соковой воды. Грейтхаус, Смит, Робинсон, Хейдел** (Process of separating proteins and vitamins from starch waste water. Greathouse Lucien H., Smith Burns Ashby, Robinson Helen M., Haydel Chester H.) [United States of America as represented by the Agriculture]. Пат. США 2744014, 1.05.56

Процесс извлечения белков (Б) и витаминов из соковой воды, получаемой при переработке батата, состоит в удалении крахмала так, чтобы его оставалось в воде ⩽0,2%, в доведении содержания ионов кальция в воде в растворимом виде минимум до 0,1 мол. конц-ии, в обработке воды к-той до pH, соответствующего изоэлектрич. точке растворимости Б, в нагревании смеси до 75—100° для коагуляции Б и витаминов и отделении образовавшегося коагулята. Пример. 2500 *кг* батата, содержащего ∼36 *кг* Б и 119 *г* каротена (в бетаформе), обрабатывали для получения крахмала обычным способом по щел. методу (при pH 9); соковая вода, выделенная на центрифуге, отстаивалась для осаждения крахмала до содержания его <0,2%, обрабатывалась 2,5 н. HCl до pH 3,8 и нагревалась до 80° с перемешиванием в течение 20 мин. После отстоя образовавшийся шламм Б и витаминов обезвоживался на вакуум-фильтре. Получившаяся паста, богатая белками и провитамином А, использовалась как кормовое средство. Описанным путем извлекается из содержащихся в батате 60% Б и 70% каротена. Н. Баканов

34126 П. **Способ удаления горьких веществ из замочной воды при обработке зерна. Клинга, Лангнер** (Verfahren zum Entbittern von Quellwasser aus der Naßverarbeitung von Getreide. Klinga Johann, Langner Gerhard) [Organchimie G.m.b.H.]. Пат. ФРГ 957544, 07.02.57

Для удаления горьких в-в из замочной воды (ЗВ), полученной при переработке в крахмал зерна (напр., кукурузы), ЗВ, предварительно нейтрализованную известью, смешивают с аммиаком, аммонийными солями или аминами (метиламином, триметинамином и их солями); смешивать можно как со слабоконц., так и сгущенной ЗВ. Очищ. от горьких в-в сгущенную ЗВ высушивают в смеси с отходами переработки зерна или с другими кормами. ЗВ можно высушивать на распылительной сушилке. Пример. 1000 *л* кукурузной ЗВ плотностью 5° Bé смешивают с 10 *л* аммиака (уд. в. 0,91) и сгущают в вакуум-аппарате до 50° Бр. Концентрат высушивают в смеси с кукурузной мезгой, полученной при ее переработке, причем для смешения берут ингредиенты поровну. После высушивания смесь имеет 11,5% влаги и до 24% белков. На 100 *л* сгущенной ЗВ (с 50% сухих в-в) берут 40 *л* аммиака. Смесь ЗВ с различными кормами содержит до 36% белков в сухом продукте. Н. Баканов

34127 П. **Реакция перегруппировки N-глюкозидов. Ходж** (Method for conducting the amadori rearrangement of N-glycosides. Hodge John E.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 271523, 9.08.55

Метод внутримолекулярной перегруппировки глюкозиламина, из альдозной формы в кетозную действием на глюкозиламин в некислой среде активным метиленовым соединением, в котором активный атом H связан с атомом C в α-положении по отношению к ненасыщ. связи. А. Кононов

---

См. также: Ферментативный синтез и расщепление крахмала 12404Бх.

## БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

34128. **Сбраживание глюкозы термофильными дрожжами. Логинова Л. Г., Васильевская М. М.,** Тр. ин-та микробиол. АН СССР, 1955, вып. 4, 100—106

34129. **Полунепрерывный способ производства хлебопекарных дрожжей. Стухлик** (Polokontinuitný spôsob výroby pekarskeho droždia. Stuchlík V.), Kvasný průmysl, 1955, **1**, № 5, 100—101 (словац.)

34130. **Плесневые грибы в современной бродильной промышленности. Старка** (Plísně v moderním kvasném průmyslu. Strka Jiří), Vesmír, 1955, **34**, № 5, 154—155 (чешск.)

34131. **Возможность повышения выхода спирта на заводах, перерабатывающих мелассу. Дыр, Крумпганзл** (O možnosti zvyšovaní výtěžku alkoholu v libovarech zpracovávajících melasu. Dyr J., Krumphanzl V.), Kvasný průmysl, 1955, **1**, № 8, 181—183 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

34132. **Значение устройства заливного чана спиртового завода для соложения зерна. Вольневич** (Kadź zalewna w gorzelni — podstawa dobrego słodowania ziarna. Wolniewicz Michał), Przem. rolny PYR, 1957, **2**, № 6, 22—24 (польск.)

Усовершенствованный металлич. заливной чан, в который вместо мешалки и подачи воздуха из компрессора введено сопло, дал хорошие результаты. При хорошем соложении зерна получена экономия. З. Фабинский

34133. **Выходы спирта при спиртовом брожении в производстве. Лопес-Мартинес-де-Тода** (Rendimientos técnicos de las fermentaciones alcohólicas. Lopez Martinez de Toda Jesus), Semana vitivinic., 1957, **12**, № 554, 4, 5, 16 (исп.)

Теоретически из 100 *г* глюкозы образуется при спирт. брожении 51,13 *г* спирта. Фактические выходы в произ-ве всегда меньше вследствие образования побочных продуктов брожения, ассимиляции части спирта непосредственно дрожжами и испарения части спирта. Выведен коэф., равный числу *г* глюкозы в сусле, нужному для образования в получаемом продукте 1° спирта. При теоретич. выходе 51,13 *г* спирта из 100 *г* глюкозы этот коэф. равен 15,53. При меньших выходах он больше. Нормальный коэф. для произ-ва 16,90—17,26. На разных винодельч. предприятиях для красных вин найден коэф. 16,13—17,03 и для белых 15,78—16,10. Для кооперативных предприятий он несколько меньше. Н. Простосердов

34134. **К вопросу расчета пружины контрольного снаряда. Копылова А. М.,** Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т спирт. и ликеро-водочн пром-сти, 1957, № 3, 28—36

34135. **Применение спектроскопии в инфракрасной области при анализе спиртов. Шпехт** (Ultrarotspektroskopische Methoden zur Erkennung vor Spriten. Specht Hermann), Branntweinwirtschaft, 1957, **79**, № 19, 409—419 (нем.)

Изложены основы спектроскопич. анализа (СА) в применении к спиртам. Выявлено, что методами СА возможно обнаруживать в-ва конц-ией ⩾1%, что заметно превышает обычную конц-ию отдельных примесей спирта, подлежащих определению. Разработан метод концентрирования примесей спирта с одновременным удалением из анализируемой пробы этанола и воды, которые обладают относительно большими спектрами поглощения в ИК-области, что затрудняет

СА примесей спирта. 300 *мл* анализируемого 96%-ного спирта с 325 *мл* воды и 325 *мл* 66,5%-ного р-ра $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ обрабатывают в течение 8 час. смесью дважды перегнанного $CS_2$ и 30 *мл* свежеперегнанного эфира, сливают р-ритель, вторично взбалтывают пробу со 100 *мл* того же р-рителя. Экстракт упаривают до $\sim 20$ *мл*, причем в отгон последовательно переходят при т-ре 41,35° тройная азеотропная смесь 1,09% $H_2O$, 6,55% этанола, 93,36% $CS_2$, при 42,4° бинарная смесь 9% этанола и 91% $CS_2$ и, наконец, при 46° чистый $CS_2$, а в остатке от отгона остаются примеси спирта без следов этанола и воды. Описанным способом примеса спирта экстрагируются не в одинаковой степени, однако это не отражается на результатах СА полученного экстракта в ИК-области, которые позволяют определить качество и происхождение анализируемого спирта. Получены положительные результаты распознавания методами СА в ИК-области спирта-сырца, полученного из патоки и гидролизатов древесины; синтетич. спирта из этилена; различных видов спирта-ректификата и спирта высшей очистки. Приведены характерные для каждого из перечисленных спиртов ИК-спектры. Г. Ошмян

**34136. Рентабельность бардосушения. Кильп** (Wirtschaftlichkeit der Schlempetrocknung. Kilp W.), Alkohol-Ind., 1957, **70**, № 21, 515—518 (нем.)

Приведены расчеты затрат топлива и труда на сушку барды на современных установках спиртовых з-дов, перерабатывающих крахмалистое сырье. Указывается, что сушка экономически оправдана только при условии, если стоимость сухой барды не превышает стоимости кормов, равноценных по питательности сухой барде. Г. Ошмян

**34137. Изменения содержания аминов и аминокислот в ходе производства сакэ. II. О количественных изменениях в содержании аминокислот в процессе подготовки мороми. Умэцу** (Umetu Masahiro), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, **35**, № 8, 320—325, 29—30 (японск.; рез. англ.)

Хроматографией на бумаге идентифицированы в мороми (основная бражка для приготовления сакэ) следующие аминокислоты: глутаминовая к-та, глицин, тирозин, аланин, аргинин, лейцин, изолейцин и пролин. В меньшем кол-ве обнаружены: цистин, триптофан, метионин. Их содержание возрастает в процессе брожения мороми и достигает максимума к моменту добавления спирта и воды, но уменьшается после окончания брожения мороми. Определение проводилось путем сравнения размеров пятна и интенсивности его окраски с концентрационной шкалой пятен тех же аминокислот. Указаны р-рители и проявители для аминокислот. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 15947. Г. Валуйко

**34138. Исследования методов определения малых количеств метилового спирта и выявление его содержания в сырье, полуфабрикатах (спиртах, наливках) и водках. Вуйцицкая, Душик, Бялобжеская** (Badania nad metodami oznaczania małych ilości alkoholu metylowego oraz charakterystyka półfabrykatów (spirytusów, nalewów owocowych) i wódek gatunkowych pod względem zawartości w nich alkoholu metylowego. Wójcicka U., Duszyk H., Białobrzeska A.), Przem. spozywczy, 1957, **11**, № 8, 361 (польск.)

Рекомендуется уточненный метод определения метанола в сырье, полуфабрикатах и готовых изделиях спирт. произ-ва при содержании его в пределах от 0,03 до 2 об.% в пересчете на безводн. этанол. В бесцветные пробирки на 25 *мл* с плоским дном и притертой пробкой берут по 5 *мл* анализируемых и типовых р-ров, доведенных предварительно до 10%-ной крепости спирта; добавляют по 2 *мл* р-ра $KMnO_4$ (30 *г* $KMnO_4$ и 150 *мл* 85%-ного $H_3PO_4$ в 1 *л* воды), смешивают, выдерживают 10 мин.; добавляют по 2 *мл* р-ра щавелевой к-ты (50 *г* в 1 *л* $H_2SO_4$ (1:1)), смешивают и после полного обесцвечивания добавляют по 5 *мл* реактива Шиффа (в 1 *л* реактива содержатся 4,5 *г* основного фуксина, 9,6 *г* $Na_2S_2O_5$ и 40 *мл* 6 н. HCl. Реактив должен быть обесцвечен воздействием активированного угля в течение $\leqslant 225$ сек.), взбалтывают и выдерживают закрытые пробирки 1 час, после чего сравнивают окраску анализируемых и типовых р-ров. В исследованных образцах водок Польши содержание метанола $\leqslant 0,25$ об.%. Г. Ошмян

**34139. Изучение кислотного гидролиза семян** ***Pinus angustifolia.*** **Борцани, Долес, Итинози, Албукерке** (Estudo da hidrólise ácida do pinhão. Borzani Walter, Doles José M., Itinose Sadame, Albuquerque Lúcia M. C.), Engenharia, 1956, **14**, № 159, 276—278 (порт.)

Изучены условия гидролиза семян *Pinus angustifolia*, используемых для произ-ва особого сорта водки. 1 *кг* семян смешивают с 3 *л* 0,15 н. HCl и автоклавируют при 2 *атм* (134°) в течение 2,5 час., фильтруют, добавляют 1,5 *л* воды, перемешивают в течение 1 часа, добавляют $NH_4OH$ до pH 5, вносят 10 *г/л* прессованных дрожжей для сбраживания глюкозы и арабинозы, образовавшихся при гидролизе. Спиртовое брожение ведут в обычных условиях. Г. Новоселова

**34140. Определение спирта в напитках, богатых эфирными маслами. Штраусс** (Beitrag zur Alkoholbestimmung in äth.-ölreichen Spirituosen. Strauß Vera), Brantweinwirtschaft, 1957, **79**, № 20, 446—448 (нем.)

Выявлено, что при добавлении к 40%-ному спирту 0,05, 0,1 и 0,2% померанцевого масла пикнометрически определяемая крепость спирта повышается соответственно на 0,06, 0,16 и 0,22%. При определении спирта в напитках, содержащих $\leqslant 0,2\%$ эфирных масел, по официальной методике ФРГ, предусматривающей вымывание масел петр. эфиром (I), можно ограничиться применением 10 *мл* I на каждые 100 *мл* анализируемой жидкости и пользоваться поправкой в 0,1 об.% для компенсации потерь спирта с I. Г. Ошмян

**34141. Накопление уксусного альдегида при производстве этилацетата путем брожения. Баба, Хаяси, Осима** (Baba Tameji, Hayashi Mitsunori, Oshima Masayuki), Хиросима дайгаку когакубу кэнкю хококу, Bull. Fac. Engng, Hiroshima Univ., 1956, 5, № 3, 345—352 (японск.; рез. англ.)

Изучен ход сбраживания паточной или спирт. среды дрожжами *Candida pelliculosa* var. *acetaetherius*. За 24 часа до определения уксусного альдегида (I) задавали в исследуемую среду $\sim 10$ *мл* 5%-ного р-ра $Na_2SO_4$, что мало отражалось на жизнедеятельности дрожжей. В паточной среде содержание этилацетата (II) достигает 917—1184 *мг* на 100 *мл* на 4—7-й день брожения, а I 253 *мг* на 100 *мл* на 5-й день, после чего содержание I, II и этанола (III) быстро снижается. В спирт. среде ($\sim 2,8\%$ **III**) содержание III быстро падает на 3-й день, и **III** исчезает на 6-й день брожения. Содержание I достигает 180 *мг* на 100 *мл* и быстро падает с исчезновением **III**. Аналогичное явление наблюдается для II, содержание которого достигает 836 *мг* на 100 *мл* на 4-й день брожения. Предполагают, что I является продуктом окисления III в ходе образования II. Г. Ошмян

**34142. Статистические методы контроля. Харви** (Statistical methods of control. Harvey J. V.), Austral. Brew. and Wine J., 1955, **73**, № 11, 14, 16, 18, 20 (англ.)

Описаны статистич. методы контроля и преимущества их применения в пивоваренной пром-сти. Н. Простосердова

34143. **Оценка качества ячменей урожая 1957 г. по результатам микросоложения и производственным показателям.** Вельхёнер (Die Verarbeitung der neuen Braugersten nach Ergebnissen aus der Kleinvermälzurg und Praxis. Wellhoener H. J.), Brauwelt, 1957, B97, № 90, 1854—1855 (нем.)

Обсуждаются качеств. особенности пивоваренных ячменей ФРГ урожая 1957 г. На основании микросоложения ячменя рекомендован следующий режим соложения для произ-ва: степень замочки 43—46%, т-ра воды при замочке 11°, время соложения 8—9 дней при т-ре ращения 12—15°. Сушку зеленого солода проводят при умеренных т-рах с тем, чтобы отсушку было возможно вести при 85°. Средние данные солодов из ячменя урожая 1957 г.: экстрактивность 79,5%, скорость осахаривания 10—15 мин., кол-во белков (на сухое в-во) 11%; сусло в большинстве случаев опалесцирующее. П. Буковский

34144. **Отбор проб и анализ хмеля в пивоваренном производстве. II. Изменения влажности хмеля при отборе проб и измельчении как функция относительной влажности воздуха и условий работы.** Мейльгор (Probenahme und Analyse des Hopfens in der Brauerei. II. Änderungen des Feuchtigkeitsgehaltes von Hopfen während der Probenahme und des Mahlens als Funktion der reltaven Luftfeuchtigkeit und der Arbeitsbedingungen. Meilgaard Morten), Brauwelt, 1957, B97, № 90, 1851—1853 (нем.)

Проведены исследования (с 4 сортами хмеля (X)) влияния различных факторов на величину влажности X, определяемую в сушильном шкафу. Установлена зависимость влажности X от разницы относительной влажности окружающего воздуха и равновесной влажности X, от времени выдержки измельченной пробы и кол-ва соприкасающегося с ней воздуха, от разницы т-ры пробы и помещения, в котором производится анализ. В результате исследований предложен способ отбора проб, выделения и измельчения образцов X без изменения содержания воды. Сушку образцов производят в течение 1 часа при 106°. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 73163. А. Емельянов

34145. **Содержание витаминов в австрийском пиве. V. Содержание витамина $B_6$.** Клаусхофер (Der Vitamingehalt österreichischer Biere. V. Der Gehalt an Vitamin $B_6$. Klaushofer H.), Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew., 1957, 11, № 9—10, 98—100 (нем.)

В 10 образцах австрийского пива определено содержание витамина $B_6$ биологич. методом (с применением *Neurospora sitophila «pyridoxinless»* № 299 ATCC 9276). Среднее содержание для 7 образцов (γ/100 *мл*) 70,1; среднее для 3 спец. образцов 70,7. Полученные результаты сравниваются с данными анализа пива других стран. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 75884. А. Емельянов

34146. **Горячий розлив пива и других газированных напитков.** Кайзер (Heißabfüllung von Bier und anderen kohlensäurehaltigen Trinkflüssigkeiten. Kaiser Bruno), Brauwelt, 1957, B97, № 99-100, 2021—2025 (нем.; рез. англ., франц.)

На пивоваренных з-дах в Баварии и Гамбурге испытана аппаратура для розлива пива по новому методу. Пиво пастеризовали в пластинчатом пастеризаторе при постоянном давлении и т-ре 60—70° и без охлаждения подавали на розливной автомат, где наливали в горячую, только что вышедшую из бутыломоечной машины бутылку, которую сразу же укупоривали. Розлив проходил при противодавлении, создаваемом $CO_2$. Заполнение бутылки пивом с равномерным распределением струи по стенкам; плавный, без толчков, налив, чистая и гладкая поверхность стенки бутылки, к качеству которой вообще предъявляются высокие требования,— основные условия при использовании этого способа. Термич. бой посуды ⩽0,2—0,3%. Стойкость пива заметно повышена. П. Буковский

34147. **Научно-исследовательский институт по виноградарству. Будапешт.**— (A szőlészeti kutató intézet, Budapest.—), Kisérletűgyi közl., 1956(1957), 50, № 1, 320—332 (венг.; рез. русск., нем., франц.)

Обзор деятельности ин-та в области виноградарства, виноделия, методов анализа вин и использования отходов. Г. Н.

34148. **Элитные партии вина 1956 г.— новое достижение в выяснении технологических качеств болгарских сортов винограда.** Павлов (Произведените през 1956 г. елитни партиди вина — нов принос за уясняване технологическите качества на нашите винени сортове грозде. Павлов Димо), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 3, 31—41 (болг.)

Технологическое испытание различных сортов винограда в Болгарии показало возможность получения вин различного типа: столовых вин с остаточным сахаром из Димят и Красного муската (с настоем на мезге 8—15 ч.), а также из сортов Гымза и Мавруд, десертных вин типа Малаги из сорта Мавруд и типа Кагор из сорта Широка мелнишка лоза. Кроме того, возможно получение полусладких вин, технология которых кратко описана. И. Скурихин

34149. **Урожай винограда 1956 года в Рейнхессене и его переработка с учетом новейших научных достижений в области энохимии.** Унферцагт (Der 1956 er in Rheinhessen und seine Behandlung unter Berücksichtigung neuer Ergebnisse der weinchemischen Forschung. Unverzagt), Dtsch. Wein-Ztg, 1957, 93, № 11, 173, 174, 176, 178, 180 (нем.)

Приведены данные хим. анализа сусла в ходе созревания винограда 1956 г., а также данные анализа приготовленных из него опытных образцов вин. Несмотря на очень неблагоприятные метеорологич. условия года, низкий уд. вес сусла и высокую кислотность, можно получить хорошие вина при условии правильного ведения технологич. процессов. Н. Простосердова

34150. **Производство белых сухих вин во Франции.** Ренжад (Vinification des vins blancs secs en Bordelais. Ringeade Daniel), Pharmac. rural, 1957, 4, № 15, 372—373 (франц.)

Описана технология приготовления белых сухих вин. Во избежание побурения сусла виноград до его дробления обрабатывают бисульфитом. Прессование производится на ручных, гидравлич. и горизонтальных прессах; применение прессов непрерывного действия запрещено. В те годы, когда оно разрешено, кислотность снижают введением $CaCO_3$ для облегчения яблочно-молочного брожения и смягчения вина; для вина, полученного из здорового винограда, первую переливку затягивают до конца ноября, чтобы закончилось это брожение. В готовых винах необходимо поддерживать конц-ию 20—30 *мг/л* свободного $SO_2$. Г. Валуйко

34151. **Содержание пиридоксина в винах Бордо.** Пено, Лафуркад (Teneurs en pyridoxine des vins de Bordeaux. Peynaud E., Lafourcade S., Mlle), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, E6, № 3, 301—312 (франц.)

При сравнительном применении *Saccharomyces carlsbergensis, S. oviformis* и *S. fructuum* для микробиологич. определения витамина $B_6$ (I) в винах первые признаны более пригодными. В ходе созревания винограда происходит накопление I, достигает максимума за 8—15 дней до полного созревания, а затем идет небольшое уменьшение. 17 сусел содержали свободного I 0,16—0,53 *мг/л*, в среднем 0,32 *мг/л*, а общего I 0,42 *мг/л*. При брожении на различных расах дрожжей установлено, что *S. ellipsoideus* сильно потребляет I в

первые 48 час. брожения, а затем содержание его в бродящем сусле медленно повышается и через 15 дней достигает первоначального значения. *Kloeckera apiculata* потребляет в начале брожения меньше I, но затем содержание его уже не увеличивается, а *Torulaspora rosei* уменьшает содержание I в ходе всего брожения; те и другие не способны к синтезу I, в отличие от остальных дрожжей *Candida pulcherrima* и *Torulopsis bacillaris* могут увеличивать содержание I в бродящем сусле примерно в 4 раза. Присутствие гребней уменьшает содержание I. В кожице и семенах I больше, чем в мякоти, поэтому прессовые вина богаче I. Белые вина содержат в среднем (в *мг/л*): свободного I 0,31, общего 0,44; красные вина — свободного 0,35, общего 0,47. Старение вин в бочках и бутылках не влияет на содержание I. Обработка бентонитом, углем, инфузорной землей резко снижает содержание I. Г. Валуйко

**34152. Место винных дрожжей в систематике. Гальзи** (Position des levures du vin dans la systématique. Galzy P.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1955, E4, № 4, 417—425 (франц.)

Отмечена сложность классификации винных дрожжей, вызванная обилием открытых видов и субъективизмом систематиков. Делается попытка систематизировать имеющиеся классификации, а также объяснить изменения в систематике дрожжей, внесенные отдельными авторами. При составлении классификаций все авторы исходят из изучения характера размножения, формы и числа спор, т-ры спорообразования, формы клеток, характера осадка, газообразования, сбраживания сахаров и других в-в. Библ. 19 назв.
И. Бурцева

**34153. Гидролиз пектина некоторых плодов при спиртовом брожении. Браверман, Лифшиц** (Pectin hydrolysis in certain fruits during alcoholic fermentation. Braverman J. B. S., Lifshitz A.), Food Technol., 1957, 11, № 7, 356—358 (англ.)

В модельных р-рах сахарозы, содержащих различные кол-ва пектина (до 7,5%), не образовывался метанол (I) после брожения с *Saccharomyces cerevisiae*. При предварительном культивировании грибов *Aspergillus niger* или *Penicillium glaucum* на субстрате содержание I после брожения увеличивалось пропорционально содержанию пектина до $\geqslant$0,5%. Появление I в винах объясняют действием этих грибов, имеющихся на винограде. Брожение при pH $<2$ практически не дает I. Дальнейшее увеличение pH до $\geqslant$7 резко повышает выход I. Нагревание р-ра пектина до 115° не вызывает деметоксилирования и лишь при 120° образуются следы I. И. Скурихин

**34154. Влияние активаторов, продуцируемых плесневыми грибами, на брожение сусла. Минарик** (Vplyv plesňových aktivátorov na kvasenie muštu. Minárik Erich), Biológia, 1957, 12, № 6, 454—459 (словацк.; рез. русск., нем.)

Изучено влияние активаторов брожения из *Aspergillus niger, Botrytis cinerea* и *Penicillium notatum* на брожение виноградного сусла при внесении 0,5 *г/л* препарата. В присутствии активаторов брожение ускоряется особенно сильно в начальных фазах. К 9 дню брожения сусла с сахаристостью 245,5 *г/л* образцы с активаторами и контрольные содержали соответственно спирта 113,0—113,8 и 104,2 *г/л*, остаточного сахара 2,4—3,2 и 25,6 *г/л* и летучих к-т 0,65—0,76 и 1,14 *г/л*. При брожении сусла с сахаристостью 388,8 *г/л* на 13 день образцы с активаторами и контрольные содержали соответственно спирта 110,8—102,7 и 73,2 *г/л*, сахара 152,0—174,0 и 236,1 *г/л*, летучих к-т 1,69—1,59 и 1,90 *г/л*. Особенно выгодно применение таких активаторов при брожении высокосахаристых виноградных и плодовых соков, где кроме повышения скорости сбраживания и более низкой конц-ии летучих к-т достигается более глубокое сбраживание субстрата.
И. Скурихин

**34155. Яблочно-молочное брожение в винах Австралии. Форнакон** (The occurrence of malo-lactic fermentation in Australian wines. Fornachon J. C. M.), Austral. J. Appl. Sci., 1957, 8, № 2, 120—129 (англ.)

В сезон 1953—1955 гг. исследовали 317 образцов молодого сухого австралийского вина. В 46% образцов установлено яблочно-молочное брожение (ЯМБ). Из 84 образцов спиртованного вина оно обнаружено только в 3. Кроме спиртуозности на него большое влияние оказывает pH: из вин с pH $<3{,}21$ ЯМБ обнаружено в 6% образцов, с pH 3,21—3,40 в 22%, с pH 3,41—3,60 в 39%, с pH 3,61—3,80 в 71%, с pH $>3{,}80$ в 85%. На ЯМБ сильно влияет $SO_2$: у вин с $<120$ *мг/л* $SO_2$ найдено ЯМБ в 61% образцов, с 120—150 *мг/л* $SO_2$ в 38%, $>150$ *мл/г* $SO_2$ в 21%. Сульфитация вина при переливках приостанавливает ЯМБ при меньших дозах, чем до брожения сусла. Отмечено благоприятное влияние дрожжевого осадка на ЯМБ. При хранении вина с дрожжевой гущей в течение $<4$ недель найдено ЯМБ в 25% образцов, в течение 4—8 недель в 36%, в течение 8—12 недель в 56%, в течение $>12$ недель в 80%. Не обнаружено зависимости ЯМБ от сорта винограда. Меньшая устойчивость высокосахаристого винограда к ЯМБ объясняется, по-видимому, его меньшей кислотностью. Из вин, подвергшихся ЯМБ, выделено и охарактеризовано 28 видов бактерий ЯМБ, главным образом лактобациллы и 4 микрококка. Наличие ЯМБ в винах с низкой кислотностью нежелательно, так как вызывает его порчу.
И. Скурихин

**34156. Побочные брожения десертных вин. Симон** (Las fermentaciones secundarias en los vinos dulces. Simon M. L.), Semana vitivinic., 1957, 12, № 545, 4—5, Repr. Vinos, Viñas y frutas. (порт.)

В Анжуйских винах крепостью $\sim 11°$, содержащих 20—40 *г* остаточного сахара, наблюдали при наличии 30—50 *мг* свободного $SO_2$ нормальное старение и отсутствие побочных брожений при условии розлива вина в бутылки без фильтрации через асбест.
К. Герцфельд

**34157. Значение усовершенствованного способа закуривания вина газообразным $SO_2$. Фаркаш** (Význam zdokonaleného spôsobu sírenia vína plynným kysličníkom siričitým. Farkaš Ján), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 7, 155—158 (словацк.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Рассмотрены значение $SO_2$ в виноделии, дозы $SO_2$ при сульфитации вина и сусла (15 *мг/л* оч. сл., 30—сл., 50 — ср., 75 — с., и 100 — оч. с.) и способы сульфитации: серным фитилем, р-ром $SO_2$, газообразным $SO_2$ из баллона или из ампул. Описан дозатор $SO_2$ и других газообразных консервантов и р-ров, принцип которого основан на измерении высоты поднятия алюминиевого поплавка в градуированной стеклянной трубке 200 $\times$ 12 *мм*. Дозировку производят по длительности пропускания консерванта через дозатор при определенном положении поплавка. Предварительно производят градуировку прибора. И. Скурихин

**34158. Об исследовании мути спиртных напитков. Бронн** (Über die Untersuchung von Spirituosentrübungen. Bronn W.), Branntweinwirtschaft, 1957, 79, № 16, 347—348, 350—354 (нем.)

Рассмотрены причины появления мути при выдержке спирт. напитков в стеклянной таре из-за наличия: неорганич. в-в, солей органич. к-т, эфирных масел, сивушного масла, дрожжевого масла, терпенов, смол, жиров, декстринов, дубильных в-в, пектинов, белка, красителей и побочных продуктов приготовления са-

зарного колера. Описаны способы идентификации компонентов мути по внешним признакам и качеств. анализом осадка, выделенного из напитка центрифугированием при ~ 400 об/мин. Г. Ошмян

34159. **Установка пластин в фильтрах. Майер** (Das Beschicken des Filters mit Schichten. Mayer M.), Dtsch. Weinbau, 1957, **12**, № 7, 175—176 (нем.)

Описана техника фильтрации для осветления и обеспложивания вина (подбор фильтровальных пластин, сборка фильтра и пр.). Н. Простосердова

34160. **Мгновенная пастеризация. Вальвассори** (Contributo allo studio della lamporizzazione dei vermut. Valvassori Sergio), Riv. viticolt. e enol., 1957, 10, № 2, 49—62 (итал.)

Опытную мгновенную пастеризацию (лампоризацию) вермута проводили при 85—105° в течение 20—180 сек. Найдено, что лампоризация не только не ухудшает органолептич. свойств вермута, но, по-видимому, улучшает их, ускоряя созревание. Замечено значительное увеличение содержания нестойких коллоидов и выпадение их в осадок. В связи с ускорением созревания вермута содержание летучих эфиров увеличивается. При нагревании вермута до 105° в течение 40 сек. окислительные ферменты полностью инактивируются, что предохраняет вино от касса. Лампоризация вызывает активацию защитных коллоидов. Прилагаемые микрофотографии коллоидов при увеличении 1 : 40 000 показывают изменения их структуры при лампоризации. Н. Простосердова

34161. **Значение окислительно-восстановительного потенциала вина. Методы его изменения. Дейбнер** (Potentiel oxydoréducteur des vins: son importance, sa signification; tendances actuelles de la technique de sa mesure. Deibner Léonce), Inds aliment. et agric., 1957, **74**, № 4, 273—283 (франц.)

Обзор современного состояния изучения окислительно-восстановительного потенциала в виноделии. Библ. 64 назв. И. Скурихин

34162. **Изменение окислительно-восстановительного потенциала в процессе приготовления вин различного типа. Дейбнер** (Modifications du potentiel oxydoreducteur au cours de l'élaboration des vins de différents types. Deibner L.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, E6, № 3, 313—345 (франц.)

Обзор работ по изучению *Eh* сусел и вин. Рассмотрены превращения *Eh* в сусле и при брожении, при произ-ве белых и красных вин, игристых вин (бутылочных и акратофорных), хереса, мадеры, калифорнийского хереса, получаемого нагреванием в течение нескольких месяцев вина в присутствии воздуха при 50—60°, изменения *Eh* при термич. обработке в присутствии воздуха. Рассмотрено влияние на *Eh* других факторов ($O_2$, металлов). Библ. 51 назв. И. Скурихин

34163. **Изменения окислительно-восстановительного потенциала в процессе созревания вин. Дейбнер** (Evolution du potentiel oxydoréducteur au cours de la maturation des vins. Deibner L.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, **E6**, № 3, 347—362 (франц.)

Рассмотрены изменения *Eh* вина на различных стадиях созревания. Обсуждается изменение *Eh* при естественном созревании столовых и игристых вин, хересов, портвейнов, а также при термич. обработке столовых, крепких и десертных вин при различных т-ре и продолжительности воздействия. Нет никакой связи между низким *Eh* вина и его высоким качеством. Рассмотрена связь между *Eh* и стадиями созревания вина. Библ. 29 назв. И. Скурихин

34164. **Влияние различных способов обработки на окислительно-восстановительный потенциал вин при их выдержке. Дейбнер** (Effet de différents traitements sur le potentiel oxydoréducteur des vins au cours de leur conservation. Deibner Léonce), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, E6, № 3, 363—373 (франц.)

Обзор литературы. Рассмотрено изменение *Eh* вина при различных способах обработки, в том числе изменение *Eh* под действием солнечного света (уменьшение), аэрации (постепенное нарастание, макс. на 8 день), сульфитации (уменьшение пропорционально добавленному $SO_2$), холода, перемешивания, оклейки, таннизации, обработки желтой кровяной солью, при пастеризации, фильтрации, розливе и при комбинированной обработке вина (теплом, холодном, оклейкой и т. д.). Библ. 29 назв. И. Скурихин

34165. **Снижение кислотности вин. Фогт** (Der Abbau der Säure im Wein. Vogt), Dtsch. Wein-Ztg, 1957, **93**, № 6, 84—85 (нем.)

34166. **Закупоривание вин под вакуумом и с применением пластмасс. Детре** (Du bouchage des vins sous vide au bouchage plastique appliqué aux vins. Detrez René), Rev. vinicole, 1957, 8, № 73, 25—27 (франц.)

Чтобы избежать окисления вина и ухудшения вкуса, а также разрушения аскорбиновой к-ты, рекомендуют закрывать бутылки с вином на спец. машинах, создающих в надвинном пространстве практически абс. вакуум (99,5%). Ввиду очень медленного окисления такие вина долгое время остаются молодыми. Бутылки с вином закупоривают полиэтиленовыми колпачками, на которые надевают и обжимают алюминиевые или оловянные капсулы или металлич. колпачки. Все операции производятся на одном автомате. Г. Валуйко

34167. **Коньяк и водка. Гросман** (Cognac and brandy. Grossman Harold J.), Spirits, 1957, **24**, № 2, 33—37 (англ.)

Рассмотрено развитие произ-ва коньяка и виноградных и плодово-ягодных водок. Н. Простосердова

34168. **Органолептическая оценка качества вин. 1. Стандарты качества и системы подсчета и оценки. Филипелло** (Organoleptic wine-quality evaluation. I. Standards of quality and scoring vs. rating scales. Filipello F.), Food Technol., 1957, **11**, № 1, 47—51 (англ.)

Методами парного предпочтения и парного сравнения установлены стандарты качества вин (бургундское и херес). Н. Простосердова

34169. **Оценка качества вин с точки зрения соответствия стандарту. Котик** (Posuzování vín vzhledem k normě jakosti. Kotík A.), Kvasný průmysl, 1955, **1**, № 8, 175—178 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

34170. **Способ определения натуральности вина. Ребелейн** (Ein Weg zur Erkennung der Naturreinheit von Weinen. Rebelein Hans), Umschau, 1957, **57**, № 10, 295—297 (нем.)

Предложено определять соотношение между кол-вами побочных продуктов брожения — глицерина (I), 2,3-бутиленгликоля (II) и спирта (III). Определение абс. кол-в I и II не дает надежных результатов ввиду их значительного варьирования. На основании теоретич. анализа хода брожения и образования побочных продуктов рекомендуется ф-ла: I × II/III = К · диоксиацетон/глицериновый альдегид. Для большинства натуральных вин К = $7 \cdot 10^{-6} — 9 \cdot 10^{-6}$. При искусств. подсахаривании вина до брожения (улучшенные вина) К снижается до $0,5 \cdot 10^{-6}$. Низкое значение К может иметь натуральное вино из незрелого винограда, в котором фруктозы меньше, чем глюкозы. И. Скурихин

34171. **Инозит в винограде и вине. Его микробиологическое определение. Пено, Лафуркад**

(L'inositol dans les raisins et dans les vins. Son dosage microbiologique. Peynaud E., Lafourcade S., M-lle), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1955, **E4**, 381—396 (франц.)

Разработан метод определения мезоинозита (I) в вине, основанный на зависимости между кон-цией I и интенсивностью роста культуры дрожжей *Kloeckera apiculata*, кол-во I определяют графически по стандартной для данной культуры кривой, выражающей зависимость величины оптич. плотности среды от содержания в ней I. Могут быть использованы также *Saccharomyces cerevisiae, Saccharomyces carlsbergensis, Kloeckera brevis* и др. Кол-во I не изменяется в процессе брожения, при различных обработках вина и не зависит от способа виноделия. Кол-во инозита уменьшается при длительной выдержке вин в бутылках. Полное исчезновение инозита объясняют результатом деятельности молочно-кислых бактерий. Установлена динамика накопления инозита в винах в период созревания винограда. В созревшем винограде содержится от 330 до 640 *мг/л* I. Анализом большого кол-ва вин Бордо установлено среднее содержание I в белых винах 497 *мг/л*, в красных 334 *мг/л*. Библ. 31 назв. И. Бурцева

**34172. Подразделение и идентификация ароматических веществ в отгонах вин. Сообщение I. Подразделение и идентификация свободных и этерифицированных жирных кислот. Фрей, Вегенер** (Trennung und Identifizierung von Aromastoffen in Weindestillaten. I. Mitteilung. Trennung und Identifizierung von freien und veresterten Fettsäuren. Frey A., Wegener D.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1956, **104**, № 2, 127—136 (нем.)

Образец белого французского вина был перегнан на аламбике с огневым подогревом, а затем на аламбике с паровым обогревом. Отгон вторичной перегонки был подразделен на 3 головные фракции по 2 *л*, 13 средних фракций по 20 *л* и 6 хвостовых фракций по 20 *л*. В каждой фракции определяли содержание эфиров (Э) и свободных к-т (СК) непосредственно и в пересчете на безводн. спирт фракции. В головных погонах (1,5%) содержатся 9% Э и 2% СК, в средних погонах (67,5%) — 78% Э и 41% СК, а в хвостовых погонах (31%) — 13% Э и 57% СК общего содержания Э и СК во всем отгоне. ~80% исходных СК остаются неперегнанными в барде. Качеств. состав СК и этерифицированных к-т (ЭК) изучали методом хроматографии на бумаге с использованием в качестве р-рителя смеси бутанола аммиака и воды (80 : 6 : 14), а в качестве проявителя 0,04%-ного р-ра бромтимолового голубого. Исследуемый образец омыляли кипячением 1 час (с обратным холодильником) с небольшим избытком 1 н. NaOH, отгоняли спирт, получая 20 *мл* остатка, добавляли эквивалентное 1 н. NaOH кол-во 1 н. $H_2SO_4$, извлекали к-ты трехкратным последовательным взбалтыванием с эфиром, испаряли эфир при ~ 20°, растворяли к-ты в 0,2—0,3 *мл* спирта с расчетом получения 1%-ного р-ра исследуемых к-т, наносили на бумагу и разделяли к-ты (от $C_1$ до $C_{10}$) радиальной хроматографией. Предварительной нейтр.-цией перегоняемого образца до его омыления отделяли СК от ЭК и производили раздельно их качеств. анализ описанным путем. Установлено, что к-ты $C_2$ и $C_4$ содержатся в головных фракциях в основном в виде ЭК, в последующих фракциях начинают преобладать СК, особенно для к-ты $C_4$. К-та $C_3$ содержится преимущественно в виде СК. Следы к-ты $C_5$ обнаружены только начиная с 2-й половины средних фракций в виде СК. К-та $C_6$ обнаружена во всех фракциях в виде СК и ЭК в примерно равных кол-вах. К-ты > $C_6$ обнаружены во всем отгоне в обоих видах, а в хвостовых фракциях преимущественно в виде ЭК. В головных фракциях преобладают эфиры к-т $C_2$ и $C_4$, тогда как в хвостовых фракциях преобладают эфиры к-т $C_5$—$C_{10}$ и свободная к-та $C_4$. Г. Ошмян

**34173. Исследование факторов, влияющих на точность показаний эбулиоскопа. Паунович** (Прилог изучавању фактора који утичу на тачност ебулиоскопа. Пауновић Радослав), Зб. радова Пољопривредног фак. Ун-т Београду, 1956, **4**, № 1, 15—30 (сербо-хорв., рез. нем.)

При сравнении данных, получаемых при измерении содержания спирта в вине, если данные по эбулиоскопу больше, чем по пикнометру, они могут быть сближены более тщательным отмериванием объема испытуемого вина, если же показания эбулиоскопа меньше показаний пикнометра, следует сделать новую градуировку шкалы эбулиоскопа. Разница в конструкции отдельных эбулиоскопов также может отражаться на точности их показаний. При внимательной и осторожной работе эбулиоскопом можно получить точность, вполне достаточную для практич. целей. Н. Простосердова

**34174. Микроэлементы в составе вин. Тарантола, Бернаскони-Бьянко-Криста** (I microelementi nei vini. Tarantola Clemente, Bernasconi Bianco-Crista Angela), Riv. viticolt. e enol., 1957, **10**, № 1, 24—32 (итал.)

Исследовано содержание Zn в разных суслах и в винах из них. Для определения Zn в винах рекомендуют метод Фишера и Леопольди. (Zeitsch. anal. Chemie, 1936, **107**, 241). Содержание Zn в вине по сравнению с содержанием в виноградном сусле уменьшается в процессе брожения на 36—56% в зависимости от расы дрожжей. Большая или меньшая герметичность приемника заметного влияния не оказывает. Образование ZnS за счет восстановления $H_2S$ также снижает содержание Zn в винах. В 25 образцах вин разного происхождения и возраста найдено 0,45—5,6 *мг/л* Zn. В белых винах Zn меньше, чем в красных. Н. Простосердов

**34175. Колориметрическое определение добавленных к вину минеральных веществ. Джентилини** (Su un procedimento colorimetrico atto a svelare la presenza di acidi minerali liberi nel vino. Gentilini L.), Riv. viticolt. e enol., 1957, **10**, № 3, 83—88 (итал.)

Для обнаружения прибавления к вину минер. к-т рекомендуют метод, основанный на р-ции с KJ. Свободные минер. к-ты, реагируя с KJ, образуют HJ и выделяют свободный йод. HJ восстанавливает $Fe^{3+}$ в $Fe^{2+}$, выделяющийся йод дает с крахмалом синее окрашивание, интенсивность которого определяют колориметрически. Другие методы, напр. метод Квартароли, дают ошибочные результаты при очень малом или очень большом содержании минер. к-т или для гипсованного вина. Н. Простосердов

**34176. Определение калия в винах. Аустервейль** (Determination of potassium in wines. Austerweil G. V.), Chemistry and Industry, 1955, № 30, 952 (англ.)

Описан метод определения калия осаждением магниевой солью гексанитродифениламина (I) и колориметрич. или весовым определением образовавшейся калиевой соли I. Н. Простосердова

**34177. О содержании микроорганизмов в бутылках при их упаковке в охладительном канале стекольного завода. Шандерль** (Über den Keimgehalt direkt am Kühlkanal in der Glashütte verpackter neuer Weinflaschen. Schanderl H.), Dtsch. Wein-Ztg, 1957, 93, № 10, 155—156, 158, 160 (нем.)

Исследован способ сохранения стерильности винных бутылок. При упаковке еще теплых бутылок, поступающих из охладительного канала стекольного з-да прямо в картонные хорошо закрывающиеся коробки,

кол-во находящихся в них микроорганизмов ничтожно и совершенно безопасно при заполнении их вином, даже содержащим сахар. Если же горячие бутылки закрывать герметич. пробками, то в них без всякой дальнейшей обработки можно разливать даже виноградный сок. Бутылки же, обработанные в моечных машинах, особенно со щетками, как показали исследования, содержали значительное кол-во очень вредных для вина микроорганизмов. Н. Простосердова

34178. **Московский завод шампанских вин. Асмаров** Ш. Х., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 7, 60—61

34179. **Новые правила производства, характеристики и оценки плодовоягодных вин и продуктов их переработки. Винклер** (Die neuen Richtlinien für die Herstellung, Kennzeichnung und Beurteilung von Obst- und Fruchtweinen und weiterverarbeiteten Erzeugnissen. Winkler Gerhard), Industr. Obst-und Gemüseverwert., 1957, **42**, № 4, 65—66 (нем.)

34180. **Основные правила производства, характеристики и оценки плодовоягодных вин и продуктов их переработки.**— (Richtlinien für die Herstellung, Kennzeichnung und Beurteilung von Obst-und Fruchtweinen und weiterverarbeiteten Erzeugnissen.—), Industr. Obst-und Gemüseverwert., 1957, **42**, № 3, 41—43 (нем.) Приведен текст принятых в Баварии новых правил по произ-ву, характеристике и оценке плодовоягодных вин и продуктов из них. Н. Простосердова

34181. **О плодовых напитках и лимонадах с искусственным помутнением. Бенк** (Über künstlich getrübte Fruchtsaftgetränke und Limonaden. Benk E.), Flüssiges Obst, 1957, **24**, № 8, 10—11 (нем.) Обсуждается вопрос о допустимости произ-ва напитков, имитирующих напитки, приготовленные из натуральных мутных соков. Для создания тонкодисперсной мути (эмульсии) используют бромированные масла (арахисное, кунжутное, маковое, оливковое), в качестве эмульгаторов — растительные камеди (аравийская камедь), трагант, а также синтетич. полиэтиленмоностеарат гликоля. П. Буковский

---

34182 К. **Химическая технология сельскохозяйственных продуктов. Том. 1. Виноделие. Ротини** (Tecnologie chimico agrarie. Vol. 1: Enologia. Rotini O. T. Pisa, U. Giardini, 1956, 211 p., ill., 2000 L.) (итал.)

---

34183 Д. **Исследование изменений крахмала солода в процессе спиртового производства. Лосякова** Л. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Киевск. технол. ин-т пищ. пром-сти, Киев, 1957

34184 Д. **Осветление пивного сусла в отстойных аппаратах и влияние его взвесей на процесс брожения. Великая** Е. И. Автореф. дисс. канд. техн. н. Киевск. технол. ин-т пищ. пром-сти, Киев, 1957

34185 Д. **Исследование процесса извлечения виноградного сусла центробежными силами. Яковлев** П. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Краснодарск. ин-т пищ. пром-сти, Краснодар, 1957

---

34186 С. **Производство нормального бутилового спирта путем брожения** (*n*-butylalkohol kvasný). Чехосл. стандарт, ČSN 661214, 1957 (чешск.)

---

34187 П. **Аппаратуоа для получения этилового спирта-ректификата непосредственно из бражек** (Appareillage pour l'obtention d'alcool éthylique à partir de vin) [Lepage, Urbain et Cie]. Франц. пат. 1126377, 21.11.56

Для сокращения расхода пара на ректификацию перегонку в бражной колонне (К) ведут под давл. ~1,5 *кг/см*$^2$; полученные спирт. пары крепостью ~30% и т-рой ~115°, направляют в подогреватель ректификационной К, работающей под давл. 0,16—0,2 *кг/см*$^2$; конденсат пара направляют с помощью насоса в эпюрационную К; несконденсировавшуюся часть пара (~20% исходного пара) направляют в подогреватель эпюрационной К, откуда ее конденсат присоединяется к основному потоку конденсата, питающего эпюрационную К; эфирно-альдегидную фракцию отбирают обычным способом, а эпюрат направляют в ректификационную К; лютерную воду с т-рой 105—106° можно направить непосредственно в генератор пара, почти полностью обеспечивая потребность в паре для всей перегонной установки, или в теплообменник; барду из бражной К с т-рой ~125° можно направить в подогреватель обезвоживающей К, откуда она вытекает с т-рой ~90° и может быть использована для предварительного подогрева бражек. Все К оборудованы регуляторами давления. Предусмотрен вариант работы с эпюрацией бражек до их поступления в бражную К, когда спирт. пары, минуя эпюрационную К, направляются из бумажной К в ректификационную. Рекомендуемый способ ректификации обеспечивает сокращение расхода пара почти в 2 раза. Г. Ошмян

34188 П. **Способ производства очищенного спирта. Такахаси.** Японск. пат. 6026, 20.09.54

Из спирта-сырца удаляют компоненты с низкой точкой кипения, конц. жидкость или ее пары поступают в колонну для удаления метанола, затем — в экстракционную, в ректификационную колонну и колонну для окончательной очистки. Пример: 94%-ный спирт-сырец из батата по 40 *кг/час* подается в колонну для удаления метанола, где осуществляется многократная (> 40 раз) перегонка. Отходы на данном этапе (0,2 *кг/час*) составляют: метанола 46%, эфиров 6%, альдегидов 1%, диацетила 0,3%, воды 3%, этилового спирта 45,5%, к-т немного. Очищенная от этих примесей жидкость поступает в экстракционную, а затем в ректификационную колонну, где происходит отгонка эфиров и аминов, после чего жидкость подают в колонну для окончательной очистки. А. Фрадкин

34189 П. **Способ получения глицерина из продуктов брожения. Цендер** (Method of recovering glycerine from fermentation products. Zender Justin) [Glycerine Corp. of America, Inc.]. Пат. США 2759889, 21.08.56

Глицерин (I) извлекают из барды диализом с применением гидрофильных полупроницаемых мембран, вдоль поверхностей которых циркулируют противотоком с одной стороны бражка, а с другой стороны р-р спирта, растворимого в воде. Бражку, полученную спиртовым или глицериновым сбраживанием паточного, крахмалистого или других сусел, предварительно перегоняют, а полученную барду сгущают упариванием до содержания в ней I ~8% или подвергают диализу непосредственно без предварительного упаривания, что экономически менее выгодно. Для диализа применяют спирты с 1—3 атомами С или их смесь. С повышением растворимости спирта в воде возрастает кол-во извлекаемых одновременно с I солей и других примесей барды. Напр., эффективна смесь равных частей этанола и вторичного бутанола. В качестве материала для мембран наилучшим оказался целлофан. Оптимальная т-ра диализа 28—32°. Извлекаемый описанным способом I достаточно чист и может быть использован непосредственно после отгона спиртов, которые повторно используют для извлечения I. Пример. Барду, сгущенную до содержания 7,6% I, подвергают диализу с применением 91%-ного изопропилового спирта в условиях непрерывного противоточного движения в течение 3,25 часа. Полученный диализат содержит 3,32% I (что

соответствует 99,2% I барды) и только следы неорганич. солей. Спирта требуется в 1,6 раз больше, чем барды. Г. Ошмян

**34190 П. Производство пива и других подобных напитков.** Суминоэ. Японск. пат. 2893, 17.04.56

В полуосахаренный к-той крахмал добавляют 30% солода, держат 1 час в нагретом (50—75°) состоянии, фильтруют, добавляют немного хмеля, кипятят, снова фильтруют, вводят р-р глутаминовой к-ты, дрожжи, сбраживают и газируют. Пример: к 100 *г* крахмала добавляют 300 *см*$^3$ воды и 1 *г* конц. $H_2SO_4$, кипятят 20 мин. под давл. 2,2 *атм*, нейтрализуют $CaCO_3$, фильтруют, добавляют воды и концентрируют до 11° по Баллингу. На 300 *см*$^3$ полученной жидкости добавляют 7 *г* размолотого солода, перемешивают, нагревают до 60°, выдерживают 1 час и фильтруют. На 300 *см*$^3$ р-ра добавляют 0,6 *г* хмеля, кипятят и фильтруют. На 300 *см*$^3$ фильтрата вводят 0,9 *см*$^3$ р-ра глутаминовой к-ты, толченых пивных дрожжей, помещают в бродильный чан и при 25° сбраживают 1 неделю, помещают в хранилище, охлаждают и газируют.

А. Фрадкин

**34191 П. Устройство для спуска сусла и метод спуска сусла в пивоваренном производстве.** Мец (Apparatus for and method of drawing off the wort in making beer. Metz Augusto Z.). Пат. США 2758030, 7.08.56

Для отделения сусла от гущи затора сифонированием верхнего, отстоявшегося слоя, вместо обычного процеживания через слой гущи, предложено устройство, приключаемое к заторному чану, состоящее из системы сифонов, всасывающие концы которых снабжены фильтрующими цилиндрами. Длинное колено сифона оканчивается в сборнике, откуда сусло поступает в котел для дальнейших операций. Для приготовления и спуска сусла в заторном чане оборудованном описанным устройством солод и другие крахмалистые материалы загружают в чан через открытые люки в крышке чана и в круглом листе, поддерживающем сифоны, находящемся в верхнем положении. Через дно чана впускают воду требуемой т-ры, вращая с большой скоростью лопасти смесителя. По завершении осахаривания добавляют новую порцию горячей воды и прекращают перемешивание. Через 30 мин. концы сифонов опускают в верхний слой отстоявшегося сусла и приводят сифоны в действие. С понижением уровня сусла сифоны опускают до соприкосновения поддерживающего их круглого листа с гущей. В конце сифонирования начинают вращать с малой скоростью смеситель. Затем через дно чана впускают воду надлежащей т-ры до уровня выше концов сифонов. Сифоны вновь приводят в действие, не прекращая доступа в чан воды. Непрерывную работу сифонов, смесителя и впуск воды продолжают до наполнения суслом варочного котла. Даны схематич. чертежи аппарата. А. Кононов

**34192 П. Производство шипучих вин.** Касе, Тамада [Тамада Хидедзо]. Японск. пат. 9145, 15.12.55

Патентуется способ использования всех элементов плодов винограда для произ-ва вина. Из сока, кожуры и отжатой мякоти винограда получают 3 сорта вина, которые обрабатывают аскорбиновой к-той, отдельно приготовляют синтетич. спирт, смешивают 3 сорта вина и спирт в определенной пропорции, выдерживают и добавляют газированную $CO_2$ воду. Пример. 1-й этап. Получение трех сортов виноградного вина. Обычным путем из отжатого виноградного сока получают белое виноградное вино (А). На 100 *кг* отходов от А добавляют 240 *л* р-ра сахара, содержащего к-ту, и обычным способом приготовляют красное виноградное вино (Б). Состав р-ра: 100 *кг* тростникового сахара растворяют в 300 *л* воды, добавляют 1 *кг* винной к-ты и нагревают. 500 *г* винной к-ты, 800 *г* яблочной к-ты, 120 *г* лимонной к-ты, 800 *г* винного камня растворяют в 130 *л* воды, смешивают с р-ром сахара, добавляют 50 *л* воды и получают 550 *л* р-ра. Удаляют семена, растирают кожуру и мякоть и к 100 *кг* массы добавляют р-р, состоящий из 50 *л* воды, 130 *г* кислого фосфата калия, 80 *г* кислого фосфата кальция, 40 *г* $MgSO_4$, несколько часов помешивая, пропитывают массу, добавляют 30 *л* 88%-ного спирта и оставляют еще на несколько часов, после чего отжимают жидкость (примерно 110 *л*), содержащую 30% спирта, выдерживают некоторое время, отделяют осадок от жидкости. 600 *г* прессованных дрожжей разводят в 2 *л* воды, нагревают и фильтруют. В фильтрат вводят 100 *г* тартрата аммония, 100 *г* кислого фосфата калия, 40 *г* кислого фосфата кальция, 60 *г* $MgSO_4$, 30 *г* NaCl. Полученный р-р смешивают со 180 *л* сахарного р-ра, содержащего к-ты (см. Б), нагревают до 20°, добавляют 20 *л* винных дрожжей и сбраживают. На 3—5-й день, когда брожение достигает высшей стадии, а кол-во спирта достигает 4%, ежедневно вводят по 10—12 *л* отжатой жидкости и осадка (всего за 7 дней вводят ~80 *л*), после чего осуществляют основное брожение 15—20 суток, и затем один месяц окончательное брожение, получая виноградное вино (В). Все 3 сорта вина (А, Б, В) фильтруют и добавляют 60 *г* аскорбиновой к-ты в 100 *л* спирт. р-ра, после чего выдерживают один месяц. 2-й этап. Приготовление синтетич. спирта и смешанного вина. 70 *кг* тростникового сахара растворяют в 150 *л* воды и добавляют 800 *г* винной к-ты, 30 *кг* глюкозы растворяют в 80 *л* воды, смешивают р-ры, добавляют 130 *л* 88%-ного спирта. 1,4 *кг* винной к-ты, 1,4 *кг* янтарной к-ты, 500 *г* лимонной к-ты, 500 *г* молочной к-ты, 200 *г* яблочной к-ты, 200 *г* лед. уксусной к-ты, 6 *кг* глицерина, 2,5 *кг* декстрина, 300 *г* пектина, 1 *кг* винного камня, 500 *г* яблочнокислого калия, 500 *г* фосфата калия, 500 *г* фосфата кальция, 500 *г* KCl, 300 *г* квасцов, 300 *г* NaCl, 400 *г* ацетальдегида, 100 *г* глутамата натрия, 100 *г* глицина, 100 *г* аланина, 4 *л* фильтрата культуральной среды винных дрожжей и 15 *л* настоя на кожуре и мякоти винограда, разводят в 100 *л* воды, сливают все вместе, добавляют немного воды и получают 520 *л* смеси. Вводят ароматич. в-ва и эфиры (20—50 *см*$^3$), перемешивают, фильтруют через уголь и очищают. К полученному синтетич. спирту добавляют по 80 *л* вина А, В и С, размешивают и получают 760 *л* смешанного вина. 3-й этап. Выдерживание и созревание вина. Для созревания вина используют УКВ. Вино пропускают со скоростью 5—10 *л/мин* через стеклянную трубку, расположенную против графитовых электродов при 10 *квт* и 20 *Мгц/сек*. 4-й этап. Газирование. Вино разливают в бутылки (до половины), охлаждают до 0°, вводят газированную воду под давл. 3,5 *атм*, закупоривают, перемешивают, опрокидывая, выдерживают при определенной т-ре более 3 недель, после чего вино готово к употреблению. А. Фрадкин

**34193 П. Способ изготовления сброженных безалкогольных напитков** (Verfahren zur Herstellung von Gärungsgetränken) [Otto Vosseler]. Швейц. пат. 311182, 31.01.56

Жидкость, содержащую углеводы, сбраживают в присутствии ароматизирующих растений или экстрактов из них грибком *Endomyces magnusei*, с последующим доброживанием винными дрожжами (расы Токай или др.). Кол-во спирта не превышало 0,5%. Для ароматизации предлагается использовать тонкоизмельченные смеси листьев или частей растений кустарниковых и древесных пород: лесного ореха, дуба, бука, шиповника, земляники, малины, ежевики. Напр, 0,5 *кг* (на 1 *гл* готового напитка) тонкоизмельченных сухих листьев (1 ч. буковых, 2 ч. шиповника и 2 ч.

ежевики) заливают при размешивании холодной водой и настаивают в течение 1 часа. Добавляют 5 *кг* сахара с 0,75 *гл* воды и все тщательно размешивают. После этого задают 100 *г* жидкой чистой культуры *Endomyces magnusei* и доливают водой до 1 *гл.* Брожение проводят при давл. 2 *ати* в течение 8 дней. После этого жидкость фильтруют, добавляют 100 *г* дрожжей расы Токай или других и ставят на 3 дня для дображивания при атмосферном давлении при 1—5°. Сливают жидкость с осадка дрожжей, фильтруют и разливают в 0,5-*л* бутылки с добавлением 0,01 *л* сахарина. П. Буковский

---

См. также: Новый гуанизин из пивных дрожжей 11904Бх. Инвертаза пекарских дрожжей 11988Бх. Активность и стабильность инвертазы в кислом р-ре 11989Бх. Значение добавок к сульфитным щелокам для ацетоно-бутилового брожения 12237Бх. Питание дрожжей 12242Бх. Изучение обмена в-в в заквасочных культурах 12259Бх. Витаминизация пива 13028Бх

## ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

34194. **План организации работы Института пищевой технологии США. Холл** (The time has come. Hall Lloyd A.), Food Technol., 1957, **11**, № 10, 8, 10, 12, 14, 16 (англ.)

34195. **Влияние физических наук на технологию производства пищевых продуктов. Ли** (Physicists «put finger» on promising food techniques. Lee James A.), Food Engng, 1956, **28**, № 5, 58-60, 204-207 (англ.)
Краткие аннотации докладов и выступлений на симпозиуме в Сан-Антонио (США), организованном Юго-западным н.-и. ин-том и Технологич. ин-том пищевой пром-сти. С. Светов

34196. **Применение излучений для стерилизации и консервирования. Видаль** (L'application des radiations à la stérilisation et à la conservation. Vidal Pierre), Rev. gén. froid, 1957, **34**, № 11, 1155—1161 (франц.)
Краткий историч. очерк, источники и механизм действия излучений. А. Е.

34197. **Проблема антисептиков в пищевой промышленности. Экхаут** (Le problème des antiseptiques dans les industries alimentaires. Eeckhaut R. G.), Petit j. brasseur, 1955, **63**, № 2569, 756, 757 (франц.)

34198. **Колебания весовых потерь продуктов при хранении в холодильниках. Вассонь** (Diversions sur les pertes de poids en matières d'entreposage frigorifique. Vassogne G.), Rev. prat. froid, 1957, **12**, № 137, 29—31 (франц.)
В сообщениях на IX Международном холодильном конгрессе часто отсутствовали данные, без которых невозможно было сравнивать результаты отдельных опытов и устанавливать средние показатели по нормам убыли продуктов и особенно мяса при хранении их в холодильниках. Даются указания для унификации методики проведения подобных наблюдений и обработки полученных результатов. А. Орлов

34199. **Повышение питательной ценности рациона за счет добавления поликонцентратов при питании населения просом** (*Panicum milliare*) **и чумизой** (*Setaria Italica*). **Джозеф, Нараяна-Рао, Сваминатхан, Субрахманьян** (Supplementary value of Indian multipurpose food to poor vegetarian diets based on Italian millet (*Setaria Italica*) and little millet (*Panicum milliare*). Joseph Kantha, Narayana Rao M., Swaminathan M., Subrahmanyan V.), Food Sci., 1957, **6**, № 9, 205—206 (англ.)
Добавление к рациону 12,5% индийских или американских поликонцентратов (дешевых белковых добавок) значительно повышает питательную ценность рациона, состоящего в основном из проса и чумизы. Т. Сабурова

34200. **Таблицы химического состава и калорийность некоторых тропических пищевых продуктов. Труды секции питания Бюро научных и технических исследований заморских территорий Франции.**— (Tables de composition de quelques aliments tropicaux. Travail des sections de nutrition de l'Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer.—), Ann. nutr. et aliment., 1957, **11**, № 5, 45—46 (франц.)

34201. **Таблица химического состава и калорийности пищевых продуктов Того. Перисс, Ле-Берр** (Table de composition des aliments du Togo. Périssé J., Le Berre S.), Ann. nutr. et aliment., 1957, **11**, № 5, 70—89 (франц.)

34202. **Предварительная таблица химического состава и калорийности пищевых продуктов Южного Камеруна. Бержере, Масеев** (Table provisoire de composition des aliments du Sud-Cameroun. Bergeret B., Masseyeff R.), Ann. nutr. et aliment., 1957, **11**, № 5, 47—69 (франц.)

34203. **Влияние продуктов распада атома на пищевые продукты. Фегри** (Atomkrig og mat. Faegri Knut), Naturen, 1957, **81**, № 5, 265—267 (норв.)
Обсуждаются результаты исследования пищевых продуктов, оставленных в зоне взрыва атомной бомбы. К. Герцфельд

34204. **Применение органолептических испытаний при анализе пищевых продуктов. Хассельстром, Хьюитт, Конигсбейкер, Данкер** (Re-aimed sensory testing aids food analysis, formulation. Hasselstrom T., Hewitt E. J., Konigsbacher K. S., Danker W. H.), Food Engng, 1956, **28**, № 8, 80, 83, 95 (англ.)
Рассмотрен порядок подготовки и проведения органолептич. испытаний пищевого продукта с расчленением ощущений вкуса и запаха на отдельные «оттенки» и метод оценки интенсивности каждого из них по заданной балльной шкале. Подобные испытания дополняют хим. анализ натуральных пищевых продуктов и дают указания для синтеза искусств. продуктов, имитирующих натуральные. Организация и применение таких испытаний иллюстрируются примером анализа и оценки образцов натурального черного перца и создания синтетич. его заменителей. С. Светов

34205. **Обнаружение и удаление металлических частиц в упакованных пищевых продуктах. Маунси** (Detecting and eliminating metallic particles in packaged foods. Mounsey Robert C.), Package Engng, 1957, **2**, № 8, 32—33, 35 (англ.)
Описан прибор для обнаружения и отбраковки (удалением с конвейера, сопровождающимся сигнализацией) упаковок, содержащих посторонние металлич. предметы. Продукты проходят через магнитное поле, которое изменяется при прохождении металлич. предмета, приводя в действие реле, выталкивающее соответствующую упаковку. С. Светов

34206. **Анализ пищевых продуктов: методы исследования, оценка качества, нормы. Часть I. Пирсон** (Food analysis — techniques, interpretation and legal aspects. Part I. Pearson D.), Lab. Practice, 1957, **6**, № 11, 646—648 (англ.)
Исторический обзор развития в Англии контроля качества пищевых продуктов и борьбы с их фальсификацией (учреждения, законодательство, печатные издания и методы исследования). Обзор охватывает 3 периода: до 1860 г., с 1860 г. до второй мировой войны и с 1940 г. по настоящее время. А. Кононов

**34207. Меркурометрическое определение поваренной соли в пищевых продуктах. Сушко А. М., Емельяненко З. А.**, Сообщ. о научно-исслед. работах членов Приморск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 3, 73—77

Изучение возможности применения меркурометрич. метода для определения NaCl в соленых и копченых рыбных продуктах показало, что по точности он не уступает аргентометрич. методу (среднее отклонение ±0,067%) и применим в условиях производственных лабораторий. А. П.

**34208. Сушка во взвешенном состоянии. Селецкий, Циборовский, Млодзинский, Рошак** (O suszeniu zboża metodą fluidyzacji. Ciborowski J., Młodziński B., Roszak J., Selecki A.), Przem. spożywczy, 1957, **11**, 6, 247—253 (польск.; рез. русск., франц., нем.)

Приводится описание сушилки и опытов сушки ржи в лабор. и полупроизводственной сушилке, подтвердивших целесообразность сушки во взвешенном состоянии. З. Фабинский

**34209. Кондиционеры для горячего кондиционирования зерна. Поль** (Kondycjonery do gorącego kondycjonowania zboża. Pol Jerzy), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, **1**, № 4, 21—26 (польск.)

Описаны устройства и даны схемы работы различных типов кондиционеров. З. Ф.

**34210. Механизм кондиционирования зерна. Ворох** (Mechanizm kondycjonowania. Woroch Stanisław), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, **1**, № 4, 15—19 (польск.)

Рассмотрено значение и способы кондиционирования зерна в процессе подготовки его к помолу. З. Фабинский

**34211. Применение инфракрасных лучей при хранении зерна. Стобецкий, Поцей** (Zastosowanie promieni podczerwonych do konserwacji zbóż. Stobiecki Włodzimierz, Pociej Jan), Prace Centr. inst. ochrony pracy, 1957, **7**, № 3, 14—33 (польск.; рез. англ., франц., русск.)

В результате проведенных опытов предложено производить подсушивание зерна, поступающего на хранение, с применением ИК-лучей. Приведены данные по расчету сушилки и стоимости сушки 1 *т* зерна, а также результаты исследований по дезинсекции зерна при сушке ИК-лучами. А. Емельянов

**34212. О проветривании зерна при хранении в элеваторах. Лысак** (Wykorzystajmy najtańske środki konserwacji zbóż. Łysak Jan), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, **1**, № 4, 6—9 (польск.)

**34213. Определение и сопоставление цвета зерновых продуктов. Ренский** (Określanie i porównywanie barwy przetworów zbożowych. Renski L.), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, **1**, № 7, 9—12 (польск.)

Рассмотрены способы и значение органолептич. определения цвета зерновых продуктов. Обращено внимание на величину пробы, освещение, угол лучей света, поверхность пробы, применение приспособлений и явления контрастности. З. Фабинский

**34214. Методика определения окиси этилена в зерне и зернопродуктах, газированных картоксом. Русин Н. М.**, Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 10—11, 16—17

Пропись метода (с описанием и чертежом прибора), основанного на десорбции картокса (смесь окиси этилена и $CO_2$ в соотношении 1 : 9) с зерна током воздуха, поглощении его NaOH и р-ром уротропина и титровании 0,1 н. HCl с пересчетом на окись этилена. А. Емельянов

**34215. Простой метод обнаружения дихлорэтана и бромистого этила в обработанных ими хлебных зернах. Русин Н. М., Рабинович В. Ф., Саркисянц А. С.**, Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 10—11, 18—23

Приводятся прописи методов определения в зерне дихлорэтана (I), хлорпикрина (II), бромистого этила (III) и I при совместном их присутствии. Определение I основано на десорбции его с зерна током воздуха и пиролитич. разложении при 800—900° с последующим йодометрич. титрованием HCl и пересчетом на I. Чувствительность метода 0,2 *мг* I. Для определения II проводят пиролитич. разложение десорбированных с зерна паров II при 360°. Продукты разложения поглощаются р-ром $KJO_3$. Кол-во II подсчитывают по J. Определение III и I проводят по тому же принципу, но с поглощением III моноэтаноламином и титрованием роданистым аммонием. А. Емельянов

**34216. Определение влажности зерна. Сообщение III. Сушка и условия сушки. Шефер, Зейбель** (Problematik und Durchführung der Feuchtigkeitsbestimmung bei Getreide. III. Mitt. Trocknung und Trocknungsbedingungen. Schäfer W., Seibel W.), Mühle, 1957, **94**, № 51—52, 663—666 (нем.)

Определение влажности зерна сушкой в сушильном шкафу дает только относительные величины содержания воды, так как они зависят от многих факторов. Влияние величины частиц навески, времени и т-ры сушки подтверждено опытными данными. Потеря сухих в-в при сушке поврежденного зерна находится в прямой зависимости от степени его порчи. Применение математич. фактора сушки требует поэтому учета качеств. состояния зерна, напр. с помощью цветной р-ции. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 62462. А. Е.

**34217. Выход муки в зависимости от сорта пшеницы. Подкрайник, Шубич** (Kontrola izbrašnjavanja važnijih pšenica. Podkrajnik Desanka, Šubić Nova), Proizv. i prerada brašna, 1957, 6, № 1, 12—18 (сербо-хорв.)

Приведены сравнительные данные опытных помолов 26 сортов пшеницы, характеризующие их мукомольные свойства. З. Лебедева

**34218. Цвет и зольность муки. Швайкайзер** (Barwa mąki a popiół. Szwajkajzer Szczęsna), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, **1**, № 7, 4—8 (польск.)

Обсуждены преимущества оценки сортности муки по цвету по сравнению с определением содержания в ней золы. Приведены сравнительные измерения цвета муки английским цветомером Кент-Джонса, советским СМ-3 и лейкометром Цейсса. Лучшие результаты получены с первым. З. Фабинский

**34219. Кислотность муки. Галено-Дельгадо** (Acidez de las harinas. Galeno Delgado Adela), Rev. sanidad y asist. social, 1956, **21**, № 3—4, 171—180 (исп.)

Приведено сравнительное испытание 8 методов определения кислотности муки с применением спирта, дистил. воды и смеси спирта с водой. Предложено экстрагировать 2 *г* муки 100 *мл* 95° спирта. После встряхивания и настаивания в течение 24 час. болтушку фильтруют и титруют 50 *мл* фильтрата 0,1 н. щел. р-ром по фенолфталеину. Г. Логинова

**34220. Промышленная сушка калифорнийского риса. Уассерман, Феррел, Браун, Смит** (Commercial drying of western rice. Wasserman T., Ferrel R. E., Brown A. H., Smith G. S.), Cereal Sci. Today, 1957, **2**, № 9, 251—254 (англ.)

На основании лабор. опытов сушки риса сорта Colusa 1600 с 23,6 до 13% влажности построена кривая зависимости времени сушки от т-ры воздуха с учетом качеств. показателей риса (кол-во битых зерен). Внедрение результатов этих опытов на двух промышленных сушилках увеличило их производительность без ухудшения качества риса. А. Емельянов

34221. **Ферментная обработка импортного риса (Бирманский и Таиландский рис). I. Испытание импортного риса на водопоглотительную способность при обработке ферментным раствором.** Такаока, Фудзимото (Takaoka Ken'ichi, Fujimoto Sonoko), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 7, 342—345, 23 (японск.; рез. англ.)

Для увеличения водопоглотительной способности бирманского и тайландского риса, его обрабатывали бактериальным препаратом α-амилазы, настаиванием или добавлением ферментного препарата при варке риса. Отмечено некоторое увеличение водопоглотительной способности риса и улучшение вкуса вареного риса после такой обработки. Ким Су Ен

34222. **Сортировка гороха на складах.** Минский (Czyszczenie grochu w magazynach. Miński Józef), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, **1**, № 6, 29 (польск.)

34223. **О хлебопекарном достоинстве бельгийской пшеницы урожая 1957 г.** Мас (La valeur boulangère du froment indigène de la récolte 1957. Maes E.), Bull. Ecole meunerie belge, 1957, **19**, № 4, 63—72 (франц.)

Отмечается низкое качество пшеницы — пониженное содержание и посредственное качество клейковины, повышенная диастатич. активность в связи с прорастанием зерна. Для улучшения хлебопекарного достоинства пшеницы рекомендуется добавление больших доз аскорбиновой к-ты (50—100 *г* на 1 *т* муки). А. Емельянов

34224. **Об опытах с аскорбиновой кислотой.** Штаудт (Über Erfahrungen mit Ascorbinsäure. Staudt E.), Mühle, 1957, **94**, № 51—52, 669—670 (нем.)

Обсуждается сравнительное действие бромата калия и аскорбиновой к-ты в качестве улучшителей хлебопекарных свойств муки. А. Емельянов

34225. **Производство хлеба из пшеничной и кукурузной муки.** Веллозу (Estudios de panificacão experimental com farinhas de trigò e arroz. Velloso Kleyner Piuma), Rev. brasileira quim. 1955, **39**, № 231, 159, 160, 162, 164 (порт.)

34226. **Влияние крупичатости муки на тестоведение при изготовлении австрийских мелких булочных изделий.** Штейгер (Über Griffigkeit von Mehlen und ihrem Einfluß auf deren Backfähigkeit und Teigführung bei österreichischem Kleingebäck. Steiger R.), Brot. und Gebäck, 1957, **11**, № 12, 251—254 (нем.)

О приготовлении теста из крупичатой и мягкой муки для произ-ва венских булочек. А. Емельянов

34227. **О влиянии различных факторов тестоведения на газоудерживающую способность теста.** Древс, Штефан (Über den Einfluß backtechnischer Maßnahmen auf die Gashaltung des Teiges. Drews E., Stephan H.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 12, 254—260 (нем.)

С помощью зимотахиграфа Шопена изучено влияние т-ры, времени брожения, выходов, скорости замешивания теста, кол-ва дрожжей, добавления китового жира и лецитина на газоудерживающую способность (ГУС) теста в конце брожения. Повышение т-ры пшеничного теста с 21 до 29° вызвало усиление газообразования, но не повлияло на ГУС теста. То же наблюдали и при удлинении времени брожения с 30 до 120 мин. и при повышении выходов теста (с 156 до 166). Более интенсивный замес, улучшая тестообразование, увеличивает его ГУС. Увеличение кол-ва дрожжей >5% вызывает снижение ГУС, особенно при повышении т-ры теста. Кол-во соли сильно влияет на интенсивность брожения, менее на ГУС теста. ГУС бессолевого теста значительно снижается. Добавление 1% китового жира не увеличило, добавление лецитина повысило ГУС. Отмечается, что с помощью зимотахиграмм, параллельно с пробными выпечками, удобно контролировать процесс приготовления пшеничного, ржаного и смешанного теста. А. Емельянов

34228. **Зависимость консистенции и вязкости теста от его влажности.** Рада (Corrélation existant entre la consistance, la ténacité et la teneur en humidité des pâtes. Rada István T.), Bull. Ecole meunerie belge, 1957, 19, № 4, 56—62 (франц.)

Для измерения консистенции (К) применяли пенетрометр, рекомендованный Хагбергом, пробу на разрыв проводили на нео-лаборографе (приведены описания и фотоснимки приборов). Влажность определяли сушкой при 105° до постоянного веса. Тесто готовили из 7 образцов муки с различной влагопоглотительной способностью. Найдено, что К теста изменяется в зависимости от его влажности, причем в пределах 73—76% эта зависимость линейная. Однако по одной только К, измеренной пенетрометром, нельзя судить о качестве муки. А. Емельянов

34229. **Влияние соотношения молочной кислоты и летучих кислот на вкус хлебных изделий.** Желязовская-Майор, Домбровская (Wpływ stosunku kwasów lotnych do kwasu mlekowego na smak pieczywa. Zelazowska-Major Zofia, Dąbrowska Alicja), Przegl. piekarn. cukiern., 1957, **5**, № 10, 16—19 (польск.)

С увеличением кол-ва летучих к-т по отношению к молочной возрастает вкусовая кислотность хлеба. З. Фабинский

34230. **Жидкие ферментативные системы и их значение в хлебопечении.** Джонсон, Миллер (Preferments. Their role in breadmaking. Johnson John A., Miller Byron S.), Baker's Digest, 1957, **91**, № 3, 29—30, 32, 35, 76—77 (англ.)

Обзор исследований по изучению состава продуктов брожения жидких ферментативных систем (ЖФС), применяемых вместо опары при приготовлении теста, и влияния их на образование аромата и качество хлеба. Рассмотрены четыре типа ЖФС — Ин-та сухого молока (США), Флейшмана, сахарной и мучной, различающихся рецептурным составом (наличием или отсутствием муки, дрожжевого питания, улучшителей, обезжиренного сухого молока, буферных солей), но содержащих в одинаковых кол-вах воду, глюкозу, дрожжи, соли. Приводятся данные по сбраживаемости сахаров, pH среды, газо-, кислото- и эфирообразованию, активности амилаз и протеаз в указанных ЖФС, в зависимости от продолжительности брожения. Библ. 29 назв. В. Базарнова

34231. **Витаминизация круп и муки витаминами B и потери тиамина в хлебе и мучных кондитерских изделиях.** Коппок, Карпентер, Найт (Cereal product fortification: the B vitamins, with special reference to thiamine losses in baked products. Coppock J. B. M., Carpenter B. R., Knight R. A.), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 7, 457—464 (англ.)

Обсуждены существующие нормы и способы повышения пищевой ценности пшеничной муки и риса в Англии и США. Потери тиамина (I) при выпечке хлеба, кекса и бисквитов составляют соответственно 17,3—23,3%, 22,7—33,1% и 26—29,7%, при поджаривании ломтей хлеба 13,4—31%, в зависимости от их толщины. Потерь I при брожении теста не установлено. А. Труфанов

34232. **Теоретические формы альвеограмм некоторых реологических моделей.** Блоксма (A calculation of the shape of the alveograms of some rheolo-

gical model substances. Bloksma A. H.), Cereal Chem., 1957, 34, № 2, 126—136 (англ.)

Для выяснения связи формы альвеограммы (А) с реологич. свойствами теста автор, отступив от действительного положения пузыря теста, выдуваемого на альвеографе Шопена, и сделав ряд допусков, облегчающих расчет, строил теоретически идеальные модели А определенных реологич. свойств (вязких, вязко-эластичных, пластичных). А ньютоновской вязкости имела остро выраженный максимум; А максвелловского тела имела менее остро выраженный максимум. Удлинение времени релаксации при постоянной вязкости снижало высоту максвелловской А. Вне зависимости от вязкости объем пузыря, соответствующий максим. высоте кривой, увеличивался с увеличением времени релаксации. А бингамовского тела получали добавлением к ур-нию ньютоновской А члена, выражающего величину текучести. Учитывая скорость выдувания пузыря, автор полагает, что величина текучести теста, очевидно, столь незначительна, что не может повлиять на высоту А. Приведены ф-лы расчета, таблицы и графики. В. Базарнова

34233. **Современный хлебозавод в Голландии. Шмидт** (Nowoczesna fabryka chleba w Holandii. Szmidt Wojciech), Przegl. piekarn. cukiern., 1957, 5, № 10, 10—13 (польск.)

Описан автоматизированный хлебозавод в Гааге, обслуживающий район города с населением 180 000 человек. З-д расположен в полуподвале и первом этаже жилого дома, горючие газы отводятся при помощи нескольких вентиляторов при отсутствии трубы. Жильцы дома не чувствуют шума вследствие применения спец. изоляционных материалов. З. Фабинский

34234. **О целесообразности применения поляриметра для определения сахара при техническом контроле в хлебопекарной промышленности. Янкевич** (O celowości używania polarymetru do oznaczania cukru w kontroli technicznej w piekarnictwie. Jankiewicz Mieczysław), Przegl. piekarn. cukiern., 1957, 5, № 8, 19—20 (польск.)

Поляриметрич. метод определения сахара оправдывает себя при применении конц. р-ров. Р-ры сахара в хлебопекарной пром-сти очень слабы для этой цели, поэтому метод Бертрана является лучшим. З. Фабинский

34235. **Определение содержания сухих веществ обезжиренного молока в хлебе методом хроматографии на бумаге. Зентнер** (The determination of non-fat dry milk solids in bread by paper chomatography. Zentner H.), Analyst., 1956, 81, № 965, 483—486 (англ.)

Для определения содержания сухих в-в молока в хлебе лактоза (I) отделялась от мальтозы с помощью хроматограммы на бумаге, применяя систему $H_2O$ — *n*-бутанолпиридин, содержащую азотнокислое серебро. Оптич. плотность серебряного пятна определялась на денситометре. Конц-ия I в образце хлеба определялась по эталонной номограмме, приготовленной на р-рах I определенной конц-ии на таком же листе фильтровальной бумаги (ватман № 1). Хорошие результаты получены при анализе лабор. выпечек хлеба с определенным содержанием сухого обезжиренного молока. Н. Бойко

34236. **Определение редуцирующих сахаров в мучных изделиях комплексометрическим методом по Поттерат — Эшману. Малкус, Фара** (Oznaczanie cukrów redukujących w pieczywie metodą kompleksometryczną według Potterata — Eschmanna. Malkus Z., Fara M.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 5, 205—207 (польск.; рез. русск., франц.)

В 18 образцах хлебо-булочных изделий проведено сравнительное определение редуцирующих сахаров по Поттерату — Эшману и Шорлю (с фелинговым р-ром) после предварительного осветления по Кареццу, показавшее пригодность 1-го метода для подобных определений. З. Фабинский

34237. **Бактериологический метод определения доброкачественности замороженных пирогов с курицей. Канале-Парола, Ордал** (A survey of the bacteriological quality of frozen poultry pies. Canale-Parola Ercole, Ordal Z. John), Food Technol., 1957, 11, № 11, 578—582 (англ.)

Изучена бактериальная обсемененность изъятых из торговой сети 40 образцов замороженных пирогов с начинкой из курицы. Пироги выпущены пятью различными предприятиями. 50% образцов имели общую бактериальную обсемененность > 100.000 микроорганизмов в 1 *г*. 45% образцов содержали > 10 кишечных палочек в 1 *г*. Во всех образцах обнаружены энтерококки. Выделены 5 культур *Salmonella*. Показано, что при выпечке пирогов в течение 25—40 мин. при 219° микрофлора полностью не уничтожается. Т. Сабурова

34238. **Пищевые продукты, приготовленные с применением душистых веществ. 2. Бисквит. Сиранси**, Корё, 1955, № 36, 27—31 (японск.)

Описана технология, приведены рецептуры японского бисквита. Основная рецептура: пшеничной муки 100 вес. ч., сахара 50 вес. ч., сливочного масла 50 вес. ч., кукурузного крахмала 30 вес. ч., молока 30 вес. ч., $NH_4OH$ 3 вес. ч. ванилин, лимон, апельсины. В качестве сахара применяют главным образом мальтозу, масло разрешается заменять гидрированным растительным маслом. Часть I см. РЖХим, 1957, 6772. Ким Су Ен

34239. **Предотвращение плесневения кондитерских изделий. II. Повышенные дозы сорбиновой кислоты ухудшают вкус кекса. Ботма** (Bestrijding van schimmel in bakprodukten. (II). Nodeloos hoge dosis sorbienzuur verslechtert smaak van cake. Bothma F.), Consudel, 1957, 14, № 7, 308—309 (гол.)

См. также РЖХим, 1957, 78731. Часть I см. РЖХим, 1957, 75963 К. Герцфельд

34240. **Испытание эффективности упаковки бисквитов в камерах с переменной температурой и постоянной влажностью воздуха. Эйд, Холлингсхед** (Testing package efficiency with a variable temperature, constant hujmidity cabinet. Eide Ralph W., Hollingshead Thomas E.), Biscuit and Cracker Baker, 1957, 46, № 9, 24—27 (англ.)

Описана лабор. установка для оценки и пригодности различных упаковочных материалов, для завертывания бисквитов. Установка представляет собой камеру с автоматич. регулировкой т-ры и влажности воздуха. Влажность воздуха остается постоянной, а т-ра изменяется каждые 12 час. с 21 до 32° и обратно, имитируя суточные колебания т-ры в условиях жаркого климата. Т. Сабурова

34241. **Изучение ферментации бобов какао в Венесуэле. Сообщение V. Изучение изменений углеводов бобов какао при ферментации. Платоне, Сапожникова** (Estudios sobre la fermentacion de los cacaos venezolanos. Contrib. V. Estudio de los hidratos de carbono del cacao en fermentacion. Platone E., Sapoznikova K.), Atti. Ist. bot. Univ. Lab. crittog. Pavia, 1955, 13, № 1—3, 145—147 (исп.)

Изучены процессы распада углеводов мякоти, приставшей к оболочке бобов какао, в течение всего периода их ферментации. Оболочка свежих семян с мякотью содержит редуцирующих сахаров 40—50% (сухого в-ва), в процессе ферментации кол-во их значительно уменьшается и после ферментации остается ~2% сахаров. В начале ферментации снижается кол-ва редуцирующих сахаров в результате спирт. брожения и выделения сока. В период сушки редуци-

рующие сахара не только расходуются в различных брожениях (неспиртовых), но и, вероятно, идут на синтез полисахаридов. Оболочка и мякоть как свежих, так и ферментированных бобов, не содержит сахарозы, в процессе ферментации повышается содержание полисахаридов с $\sim$0,35 до 13,5%. Свежие бобы без оболочки и мякоти не содержат редуцирующих сахаров. В процессе ферментации их кол-во увеличивается, хотя и медленно, и к концу процесса достигает 2,24—2,40%. Свежие бобы содержат 2,4—3,8% сахарозы, кол-во которой колеблется в процессе ферментации и к концу сушки близко к начальному. Кол-во полисахаридов довольно высокое в начале процесса ($\sim$ 15%) понижается в ферментированных бобах до 7,8%. Часть IV см. РЖХим, 1958, 26819. Г. Логинова

34242. **Теория и практика темперирования шоколада. Кох** (Chocolate tempering in theory and practice. Koch J.), Rev. internat. chocolat., 1956, **11**, № 8, 344—350 (англ.; рез. нем.)

Рекомендован режим темперирования (Т) шоколадных масс. Перед Т шоколадные массы должны иметь т-ру 46—49°. Для кувертюра — фондан рекомендуется Т при 34° в течение трех часов, при 32° 40—60 мин. Для получения порошка какао красивого светлого цвета рекомендуется Т: порошок с 22% жира при 34—35°; с 17% жира при 42°; содержащего жира < 17% при т-ре < 42°. Охлаждать глазированные шоколадом изделия для создания возможности перехода масла какао в стабильную фазу рекомендуется в зависимости от способа глазировки: при ручной глазировке начинать охлаждение с 15°, при машинной с 22° (или выше) и снижать т-ру до 8—10°. Плиточный шоколад следует кристаллизовать при 6°. М. Антокольская

34243. **Рефераты научных работ.** Всес. н.-и. ин-т кондитерск. пром-сти, 1957, вып. 1, 1—127

Приведены рефераты следующих работ: З. И. Сергеева «Разработка рационального режима выстойки корпусов помадных конфет в крахмале». В. А. Реутов «Технологические условия процесса выстойки помадных корпусов в охлажденном крахмале и режим сокращенной выстойки размазных помадно-фруктовых корпусов конфет». В. А. Реутов «Технологический режим сокращенной выстойки фруктово-желейных и пралиново-вафельных корпусов конфет». А. И. Тюрин «Установка для ускоренной выстойки корпусов конфет». З. И. Сергеева «Технологический режим формования помадных корпусов в резиновых формах». А. А. Цыбульский «Непрерывный процесс формования помадных корпусов конфет в резиновых формах». М. Х. Смоляницкий «Универсальная поточная линия производства карамели». В. Н. Никифорова, А. Л. Соколовский «Влияние продуктов разложения сахаров на свойства карамельной массы». И. И. Бронштейн, М. Х. Смоляницкий «Автоматизация выгрузки карамельной массы из змеевиковых вакуум-аппаратов». Р. Я. Грейсер «Из опыта работы поточных линий». М. Х. Смоляницкий «Механизация питания заверточных машин типа КЗП-1 для карамели». «Тестомесильный агрегат непрерывного действия для производства сахарного печенья». Л. И. Токарев «Технологическая часть». О. Г. Лунин «Механическая часть», Л. И. Токарев «Непрерывный способ приготовления заварного пряничного теста». А. Г. Лунин «Ротационный механизм для формования затяжного теста». С. А. Рапопорт «Трехзональная газовая печь системы ВКНИИ». М. М. Истомина «Конвейерная печь для выпечки мучных кондитерских изделий на предприятиях районной пищевой промышленности». А. Г. Лунин, И. Д. Ефимов «Механизация питания бисквитозавертывающих машин». Т. П. Ермакова, А. Е. Шкловская «Опытная поточная линия обработки шоколадных масс». Л. Б. Сосновский «Производство пищевого студнеобразующего пектина из корзинок подсолнечника и свекловичного жома и его применение». Т. И. Чухрова «Применение целлофана для машинной завертки». Б. В. Кафка «Быстрый метод определения влажности в продуктах кондитерского производства». Г. Н.

34244. **Полифенолы в пищевых продуктах. Састри, Сатьянараяна, Сринивасан, Субраманьян, Субрахманьян** (Polyphenols in edible materials. Sastry L. V. L., Satyanarayana M. N., Srinivasan M., Subramanian N., Subrahmanyan V.), J. Scient. and Industr., Res., 1956, (B—C) 15, C78—C80 (англ.)

Методом хроматографии на бумаге определяли полифенолы в индийских плодах. Установлено, что в гуаве, гранатах, алыче преобладает галловая к-та. Лейкоантоцианы обнаружены в крыжовнике, спелой гуаве, неспелых плодах *Areca catechu*, бананах. Крыжовник содержит дельфинидин, плоды *Areca catechu* и гранаты — цианидин, и оба эти антоцианида найдены в гуаве и банане. В. Гурни

34245. **Определение влажности шпината по диэлектрической постоянной. Предварительное исследование возможности быстрого и точного определения. Апперло** (Bepaling watergehalte van spinazie via de diëlektrische constante. Voorlopig onderzoek naar de mogelijkheid van snelle en nauwkeurige vaststelling. Apperloo M.), Electronica, 1956, **9**, № 201, 81—83 (гол.)

0,01 *г* шпината обливают 50 *мл* диоксана (I), через 10 мин. кипятят в течение 5 мин. и определяют диэлектрич. коэф. **I**, извлекшего всю воду, содержавшуюся в шпинате. Точность способа 0,3%.

К. Герцфельд

34246. **Овощи для консервирования. 14. Овощной перец и маслины. 15. Артишоки. 16. Грибы и лук. 17. Тыква и кабачки. Харди** (Vegetables for the cannery. 14. Pimentos and olives. 15. Artichokes. 16. Mushrooms and onions. 17. Pumpkins and squash. Hardy Eric), Canning and Packing, 1957, **27**, № 313, 6; № 314, 11; № 315, 16; № 316, 9 (англ.)

*14.* Описание технологии консервирования зеленого и красного овощного перца в натуральном виде и в масле и целых соленых маслин, залитых обычным рассолом или рассолом с уксусом.

*15.* Перед употреблением в пищу артишоки варят в соленой воде или маринуют. *Stachys tuberifera* представляют собой мелкие клубеньки, идущие в пищу как в вареном, так и в сыром виде, *Helionthus tuberosus* питательны благодаря содержанию в них инулина и присутствия $\sim$10% фруктозы. Используются в супах подобно картофелю. Для лучшего сохранения цвета и аромата артишоки сначала бланшируют, а затем заливают р-ром соли.

*16.* Описана технология консервирования цельных залитых рассолом шампиньонов и приготовления грибного соуса, содержащего измельченные грибы и различные пряности, а также технология переработки репчатого лука, который входит в рецептуру различных супов, соусов и других овощных консервов. Мелкие луковицы маринуют в целом виде, иногда в смеси с другими овощами.

*17.* Тыква и кабачки (*Cucurbita maxima, Cucurbita pepo*). Описание технологии произ-ва консервированного тыквенного пюре. В переработку допускаются только вполне зрелые тыквы. После шпарки, перед протиркой, тыкву прессуют для удаления избытка жидкой фазы. Добавляют сахар, соль, корицу, имбирь. Тыквенное пюре в горячем состоянии разливают в стеклянную или лакированную металлич. тару и стерилизуют. Тыкву, нарезанную ломтиками, консервируют в сахарном сиропе с добавлением лимонного сока. Кабачки перерабатывают так же, как тыкву. Из огур-

цов изготовляют маринады в смеси с другими овощами. Сообщение 13 см. РЖХим, 1958, 26843.
Т. Сабурова

34247. **Определение волокнистости спаржи путем измерения работы, затрачиваемой на разрезание стеблей. Баккингер, Крамер, Деккер, Сидуэлл** (Application of work measurement to the determination of fibrousness in asparagus. Backinger George T., Kramer Amihud, Decker Robert W., Sidwell Arthur P.), Food Technol., 1957, 11, №11, 583—585 (англ.)

При испытании волокнистости спаржи посредством режущего пресса показательным является не только максим. затрачиваемое усилие, но и длительность процесса разрезания. Полученные характерные замкнутые кривые показаний прибора наглядно отражают консистенцию спаржи на основе измерения площади, ограничиваемой данными кривыми. Т. Сабурова

34248. **Спектрофотометрическое определение окраски мякоти томатов. Берт, Норрис, Йитман** (Nondestructive measurement of internal color of tomatoes by spectral transmission. Birth Gerald S., Norris Karl H., Yeatman John N.), Food Technol., 1957, 11, № 11, 552—557 (англ.)

Описание метода определения интенсивности окраски плодовой мякоти томатов, без нарушения целости плода, посредством прибора Rephobiospect, представляющего собой саморегистрирующий спектрофотометр, предназначенный для измерения светопропускания биологич. объектов. Приведена схема прибора, фотоснимок и кривые светопропускания томатов. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными посредством колориметра Хантера.
Т. Сабурова

34249. **Заболевание плодов при хранении и защита плодов от порчи. Николайзен** (Erkennen und Verhüten von Lagerungsschäden. Nicolaisen N.), Dtsch. Gartenbauwirtsch., 1957, 5, № 12, 226—229 (нем.)

Изложены основные правила хранения свежих плодов и овощей: конструкция хранилищ, температурный режим, упаковка. Рассмотрены основные виды и причины фитопатологич. и физиологич. заболеваний плодов: загар, внутреннее побурение плодов, побурение сердцевины. Т. Сабурова

34250. **Перевозка бананов из французских владений на пароходах-холодильниках. Дёллен** (Transport maritime de la banane de l'Union française sous régime du froid. Deullin R.), Rev. gén. froid, 1957, 34, № 9, 951—966 (франц.)

Изложены правила и условия морских перевозок бананов. Приведены фотоснимки и описание конструкции, способа изоляции, системы вентиляции и охлаждения новейших пароходов-холодильников, используемых для перевозки бананов из французских владений во Францию. Бананы охлаждают и хранят во время перевозки при 12°. Оптимальные атмосферные условия при перевозке бананов: кислорода 12—14%, $CO_2$ 4—6%, этилена и других летучих органич. в-в 0%, влажность воздуха 85—95%. Т. Сабурова

34251. **Предварительная очистка лука на моечной машине. Заблоцкий Р. В.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 12, 7—8

На Севском овощесушильном з-де для предварительной очистки лука применена обычная кулачная трехкамерная моечная машина с полупогруженными билами. Преждевременное выбрасывание лука предотвращают спец. щиты, разделяющие камеры и закрывающие выбросное отверстие. Г. Н.

34252. **Физический метод определения консистенции сушеного гранулированного картофеля. Маллинс, Поттер, Вуд, Харрингтон, Олсон** (A physical test for consistency of potato granules. Mullins William R., Potter A. L., Wood Elizabeth R., Harrington W. O., Olson Robert L.), Food Technol., 1957, 11, № 10, 509—511 (англ.)

Разработан метод определения консистенции картофельного пюре (изготовленного из сушеного гранулированного картофеля) путем измерения диаметра диска, образующегося из шарика, изготовленного из испытуемого концентрата, при падении с определенной высоты на гладкую поверхность. Для проведения определения 40 *г* испытуемого концентрата смешивают с дистил. водой до влажности 81,2%. Вес шарика 30 *г*, высота падения 180 *см*. Чем больше диаметр диска, тем нежнее консистенция пюре. Указанный метод хорошо согласуется с данными органолептич. оценки.
Т. Сабурова

34253. **Консервирование кукурузы. Маттьюс** (Quality at any costs is the aim of green giant. Matthews G. R.), Canada Food Inds, 1955, 26, № 11, 25, 27 (англ.)

Описан крупный консервный з-д, вырабатывающий в день 480 тыс. банок консервированной кукурузы в зернах. Технологич. процесс механизирован. И. Гутин

34254. **Технический прогресс в плодоовощной консервной промышленности СССР. Рогачев В. И.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 10, 9—15

34255. **Посол огурцов в дошниках. Гурка** (Großraumvergärung von Gurken. Hurka Wilhelm), Lebensmittel und Ernährung, 1957, 10, № 11, 10—12 (нем.)

Описание принятого в США способа посола огурцов в дошниках емк. 7—40 *т*. Огурцы заливают рассолом, содержащим 8% соли, постепенно в течение 5 недель повышая конц-ию ее до 16%. Оптимальная т-ра брожения 20°. Рассмотрены случаи неправильного течения процесса брожения при посоле огурцов: развитие дрожжей, сопровождаемое газообразованием, развитие водородообразующих бактерий: плесневение рассола.
Т. Сабурова

34256. **Применение чернушки и тмина при консервировании огурцов. Бжезинский, Косевская, Осинская, Сабиневич** (Zastosowanie mieszanki czarnuszki i kminku w celu przedłużenia trwałości ogórków konserwowych. Brzeziński Stanisław, Kosewska Lidia, Osińska Jadwiga, Sabiniewicz Stefan), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 11, 470—473 (польск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Применение смеси чернушки (*Nigella sativa*) и тмина (1 : 1) в кол-ве 2,7‰ (от кол-ва рассола) значительно повышает стойкость консервированных огурцов при хранении при 18—20°. Г. Н.

34257. **О качестве грибных и ягодных консервов. Эккарт** (Bericht über die siebente Qualitätsprüfung für Pilz- und Beerenkonserven. Eckart Hanns), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1957, 42, № 11, 221—225 (нем.)

Приведены результаты ежегодно проводимой в ФРГ качеств. оценки консервированных шампиньонов, белых грибов, лисичек, компотов и варенья из дикорастущих ягод: черники, брусники, малины, ежевики. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 36343.
Т. Сабурова

34258. **Выделение и идентификация оксиметилфурфурола из сиропа консервированных сливовых компотов. Паркинсон, Баркер** (The isolation and identification of hydroxymethylfurfural from stored canned plum syrup. Parkinson T. L., Barker C. J.), J. Sci. Food and Agric, 1957, 8, № 11, 639—645 (англ.)

Изучен в УФ-области спектр поглощения сиропа консервированного сливового компота. При хранении сиропа при 37° в нем образуется оксиметилфурфурол, извлекаемый из сиропа эфиром и выделяемый в чистом

виде методом хроматографии на бумаге. Приведены полученные кривые спектра поглощения оксиметилфурфурола. Кроме того, в эфирной вытяжке сиропа обнаружены хлорогеновая и изохлорогеновая к-ты.
Т. Сабурова

34259. **Применение сиропа и косточек фиников.** Спон (Toepassing van dadelstroop en dadelpitten. Spoon W.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1957, **25**, № 9, 340—345 (гол.)

Состав сиропа из фиников (из Ирака) (в %) экстракта 77,8; инвертного сахара 68,4; сахарозы следы; кислотность 8,2; pH 4,4; $d^{15}$ 1,380; $n^{20}D$ 1,4830; пекарское испытание показало, что сироп может заменить мед. Косточки не пригодны для получения из них активированного угля.
К. Герцфельд

34260. **Развитие производства плодовых соков.**— (L'évolution de la fabrication des jus de fruits.—), Rev. techn. ind. aliment., 1957, **4**, № 42 25, 28—29, 32—33, 36—37 (франц.)

В Швейцарии 400 *т* плодов в год идет на изготовление сидра и соков. В 1956 г. после сбора урожая было выпущено ~ 80 тыс. *гл* неочищ. сока, на который имеется большой спрос. Соки хранят в эмалированных цистернах и из нержавеющей стали под давлением $CO_2$ (после пастеризации). Перед разливом в бутылки соки освобождают от излишка $CO_2$ и после центрифугирования фильтруют через фильтры Зейтца со стерилизующими пластинами. Наиболее распространена пастеризация в бутылках в течение 20 мин. при 75°. Для изготовления яблочных и грушевых концентратов после центрифугирования сок пастеризуют при 80—87°, охлаждают при 12—14° и концентрируют в течение 90 сек. В ФРГ в 1954 г. изготовлено 1100 тыс. *гл* яблочного сока и 175 тыс. *гл* ягодных соков и импортировано из Франции > 500 тыс. *гл* виноградного сока. Соки хранят в алюминиевых цистернах и цементных баках. Стерилизация цистерн производится летом, воздухом, пропускаемым через фильтр Зейтца. Цементные цистерны стерилизуют $SO_2$, вытесняя его затем стерильным воздухом. Цистерны наполняют до отказа. После розлива в бутылки соки пастеризуют, нагревая от 75 до 80° в течение 25 мин.
С. Матвеев

34261. **Реакция Майларда в плодовых соках.** Каталан, Родригес (La reacción Maillard en los zumos de frutas. Catalán M., Rodríguez M. P.), An. bromatol., 1957, **9**, № 2, 163—177 (исп.; рез. англ.)

Изучен хим. состав осадка, образующегося при хранении при 20° осветленного сока черной смородины. Методом хроматографии на бумаге обнаружено присутствие 14 аминокислот. В начальной стадии хранения в соке обнаружено присутствие ацетоина. Изучена скорость разрушения аскорбиновой к-ты при различных т-рах.
Т. Сабурова

34262. **Химические основы десульфитации плодовых соков.** Пильник (Le basi chimiche della desolforazione dei succhi di frutta. Pilnik Walter), Ind. conserve, 1957, **32**, № 3, 204—207 (итал.)

Перевод. См. РЖХим, 1958, 12876

34263. **Результаты применения сорбиновой кислоты при производстве томатопродуктов в крупной упаковке и возможность хранения их во вскрытой таре.** Паласьос-Ремондо, Эрнандес-Варея (Resultado obtenido de la aplicación del ácido sórbico a la conserva de tomate de anvases de formato grande y la posibilidad de estabilizatión de condiciones una vez abierto el envase. Palacios Remondo Jesus, Hernandez Varea Eugenio), Inform. conserv., 1957, **5**, № 37, 4—6 (исп.)

Добавление 0,1 ч. Na-соли сорбиновой к-ты на 1000 ч. томатной пасты или сока в жестяной упаковке емк. 5 *кг* достаточно для хранения их в открытой таре в течение 17 суток при 12—31°, что важно для розничной торговли.
К. Герцфельд

34264. **Новый способ определения количества добавленного хлористого натрия в томатном пюре.** Пейчев (Нов способ за определяне на прибавения натриев хлорид в доматените пюрета. Пейчев Ст.), Изв. Ин-та растениевъдство. Бълг. АН., 1957, кн. 4, 135—145 (болг., рез. русск., нем.)

Кол-во добавленной к пюре соли определяют по ф-ле NaCl% = $b - 0{,}0152\ (a - b)$, где $a$ — содержание сухого в-ва, найденное по рефрактометру, а $b$ — общее кол-во хлоридов, определенное титрованием.
Г. Н.

34265. **Работы и исследования по молоку и молочным продуктам.**— (Travaux et recherches sur le lait et les produits laitiers.—), Lait, 1955, **35**, № 348, 502—514; № 349—350; 630—643 (франц.)

Краткие отчеты отдельных групп Национального комитета Франции по координации исследований натурального, стерилизованного, сгущенного и сухого молока, а также разработка методов исследования. Предложено внести изменения в официальное постановление о делении молока на категории по жирности, о допущении добавления других сахаров, стабилизаторов и крахмала в сгущенное молоко. Обсуждаются вопросы получения молока, его фальсификации, изучения методов определения заболевания животных бруцеллезом.
Н. Брио

34266. **Применение ультрафиолетового облучения в молочной промышленности.** Попов А., Молочн. пром-сть, 1957, **№ 7**, 42—44

Обзорная статья.
А. П.

34267. **Причины изменения состава молока.** (Veränderungen in der Milchzusammensetzung und ihre Ursachen. **K. M.**), Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 19, 404 (нем.)

34268. **Солодовый и пригорелый привкус молочных продуктов.** Лаботс (De Afwijking «moutsmaak» of «branderig» in zuivelprodukten. Labots H.), Zuivel, 1956, **62**, № 36, 763, 765 (гол.)

Обзор. Подтверждено, что солодовый и пригорелый привкусы молока обусловлены действием *Streptococcus lactis* var. *maltigenes.* на лейцин (но не изолейцин). Пастеризация молока до отрицательной р-ции на фосфатазу убивает эти микроорганизмы. Библ. 6 назв.
К. Г.

34269. **Цвет молока и молочных продуктов.** Слюмп (De kleur van melk en melkproducten. Slupm H.), Conserva, 1956, **4**, № 8, 238—239 (гол.)

Обзорная статья о причинах изменения цвета молочных продуктов (цельное, сгущенное и сухое молоко). Библ. 6 назв.
К. Г.

34270. **Повышение содержания витаминов в молоке после его обработки.** Кон, Томпсон (Riqueza en vitaminas de las leches después de su tratamiento. Kon S. K., Thompson S. Y.), Rev. esp. lechería, 1957, № 25, 139—140 (исп.)

Приведены таблицы содержания витаминов в свежем, пастеризованном, стерилизованном, сгущенном и сухом молоке и в сыре чеддер.
А. П.

34271. **Быстро реагирующие приборы для измерения температуры.** Вольтер (Schnell reagierende Temperaturmeßgeräte. Wolter Hans), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, **3**, № 6, 134—136 (нем.)

Указывается на необходимость отказа от устаревших систем термометров и применения быстро реагирующих приборов в пастеризаторах для молока и сливок.
В. Фавстова

34272. **Исследование белков молока.**— (Onderzoekingen omtrent de eiwitstoffen in de melk.—), Zuivel, 1956, **62**, № 30, 608—609 (гол.)

Краткий обзор физ.-хим. методов исследования. Библ. 5 назв. К. Г.

**34273. Определение количества бактерий группы** ***Coli-aerogenes*** **в молоке методом «Bacto-Strip». Галеслот** (Het tellen van coli-aerogenes bacteriën in melk met behulp van bactostrips. Galesloot E.), Zuivel, 1956, 62, № 31, 633, 635 (гол.)

Определение в молоке бактерий группы *Coli-aerogenes* методом Bacto-Strip (посевом на полоски бумаги, пропитанные питательной средой с хлористым трифенилтетразолием) дало значительно заниженные данные по сравнению с посевом на стандартных средах (жидкой среде с галактозой и бриллиантовым зеленым и дезоксихолевом агаре). Наиболее заниженные данные получены для молока стойлового периода содержания коров. К. Герцфельд

**34274. Проблема нормального снабжения молоком населения тропических стран. Вьейра-де-Са** (El problema del abastecimiento normal de leche en los países cálidos. Vieira de Sa F.), Rev. esp. lechería, 1956, № 21, 167—182 (исп.)

**34275. Об обезжиренном молоке. Солтыс** (Zagadnienie mleka odtłuszczonego. Sołtys Wacław), Przegl. mleczarski, 1957, 5, № 8-9, 14—16 (польск.)

Дан анализ потребности в обезжиренном молоке. Отмечено, что по мере увеличения закупок молока необходимо организовать возврат обезжиренного молока поставщикам для использования его в качестве корма скота, а также излишек обезжиренного молока перерабатывать на казеин и сухое обезжиренное молоко. З. Фабинский

**34276. Устройство для промывки кефирных грибков. Березовская А., Милевич А.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 12, 33

На Ленинградском молочном з-де предложено устройство, состоящее из раковины-ванночки, размером 780 × 490 × 210 *мм*, изготовленной из листового железа, на которую устанавливают рамку из углового железа, имеющую по углам 4 столбика с крючками. На столбики навешивают металлич. стержни, держащие кольцо для решета с кефирными грибками. Грибки промывают струей водопроводной воды из душа. Устройство улучшает качество и облегчает процесс промывки кефирных грибков, легко разбирается и дезинфицируется. Приведена схема. А. Прогорович

**34277. Производство сухого молока в Финляндии. Хиэтаранта** (Synpunkter på torrmjölkstillverkningen i Finland. Hietaranta Matti), Mejeritidskrift, 1957, 19, № 6, 163—166 (шведск.)

**34278. Определение сахара в сгущенном молоке с сахаром ферментативным и другими методами. Бергман** (Sukkerbestemmelse i sukret condenseret maelk efter Holger Jørgensens gaeringsmetode og andre metoder. Bergmann A.), Konserves, 1957, 15, № 11, 121—127 (датск.; рез. англ.)

Проведено сравнительное определение содержания сахара в сгущенном молоке 8 различными методами, в том числе ферментативным методом, основанным на сбраживании сахара дрожжами и определении объема выделившегося при брожении $CO_2$. Указаны достоинства и недостатки отдельных методов. А. П.

**34279. Изменение содержания витаминов А и С в сгущенном стерилизованном молоке. Соколов Ф.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 12, 20—22

Изучение влияния отдельных стадий технологич. процесса произ-ва сгущенного стерилизованного молока (М) на стойкость витаминов А (I) и С (II) показало, что при пастеризации М потери II составляют 42,1%, I 3,2%; при сгущении М содержание II снизилось на 8,3% от первоначального содержания в сыром М, содержание I не изменилось. В процессе стерилизации содержание II в среднем уменьшилось на 8,8%, I на 1,5%, при термостатной выдержке соответственно на 8,3% и 11,7%. В результате в сгущенном стерилизованном М сохранилось 32,5% II и 83,6% I от первоначального их содержания в сыром М. При хранении стерилизованного М в течение 6 месяцев при 10—15% содержание II снизилось в среднем на 42,5%, I на 10,4% от первоначального содержания. Кол-во II в 1 *кг* сгущенного стерилизованного М составляет 6,94 *мг*, I 0,335 *мг*. А. Прогорович

**34280. Изучение вопроса об антикоагуляции сгущенного молока. Маэно, Сайто, Арадатэ, Танака** (Maeno Masahisa, Saito Zenichi, Aradate Fumi, Tanaka Seiichi), Нихон тикусан гаккайхо, Japan. J. Zootechn., 1955, 26, № 2, 117—119 (японск.; рез. англ.)

Проведена эксперим. проверка влияния этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) на качество сгущенного молока с сахаром при хранении. Найдено, что внесение в сырое молоко перед сгущением 4-замещ. Na-соли I в кол-ве 0,05% оказывает заметное влияние на загустевание сгущенного молока. По данным авторов, механизм процесса заключается в том, что I связывается с Са в мицелле казеина, в результате чего может предотвращаться коагуляция сгущенного молока. В. Страхов

**34281. Изыскание наиболее совершенных способов упаковки молочных консервов. Штальберг С. М.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т молочн. пром-сти, 1957, вып. 17, 63—78

Для упаковки сухих молочных продуктов при крупной расфасовке рекомендуются деревянные бочки, барабаны и ящики из прессованного картона с мешками-вкладышами из полиэтиленовой пленки; при мелкой расфасовке — комбинированные банки (корпус витой бумажный, крышка и донышко металлич.) с пропиткой парафином или обклейкой внутренней поверхности кашированной или обычной фольгой, картонные коробки с мешочками из полиэтиленовой пленки. Предлагаемая тара герметична, не сообщает продукту посторонних привкусов и запахов. Вес тары на 1 *кг* продукта не превышает 300 *г*. Полиамидную пленку и лакированный целлофан можно использовать при крупной и мелкой расфасовке сухих молочных продуктов при хранении ⩽ 6 месяцев при относительной влажности воздуха ⩽ 80%. Для упаковки сгущенных молочных продуктов рекомендуются алюминиевые трубы емк. ⩾ 200—250 *г* без покрытия внутренней поверхности или с покрытием лаком № 50. А. Прогорович

**34282. Триглицериды молочного жира. Сеитов З.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 4, 34—35

Молочный жир свежего сливочного масла фракционировали с р-рителем (абс. этиловым спиртом) на 4 фракции. Изучение выделенных фракций показало, что летом в молочном жире жидкие глицериды составляют 62,9%, зимой 48,2%. Твердая и мажущаяся (1-я и 3-я) фракции имели белый цвет, жидкие (2-я и 4-я) ярко-желтый. 1-я фракция состоит преимущественно из глицеридов высокомолекулярных жирных к-т и имеет сравнительно высокое йодное число (ИЧ) и число летучих, растворимых в воде жирных к-т (ЧЛК). 2-я фракция, жидкая при ~ 20°, содержит глицериды ненасыщ. и среднемолекулярных жирных к-т (ЧЛК 28,7, ИЧ 39,2, число омыления (ЧО) 227). 3-я фракция, имеющая наименьшее ИЧ (28,4), состоит главным образом из глицеридов низко- и среднемолекулярных жирных к-т (ЧЛК 36,2; ЧО 232). 4-я фракция, имеющая почти в 2 раза большее ЧЛК, чем исходный жир, более высокое ЧО и ИЧ такое же, как во 2-й фракции, состоит в основ-

ном из глицеридов низкомолекулярных и ненасыщ. жирных к-т. Наиболее стойкой к окислению является твердая фракция (1-я), наименее стойкими — жидкие (2-я и 4-я) и полутвердая. Гидролитич. расщеплению легче всего подвергаются глицериды низкомолекулярных жирных к-т. Витамин А и каротин распределяются неравномерно, главным образом сконцентрированы в жидких фракциях. Летний молочный жир, содержащий почти в 2 раза больше витамина А (9,1 *мг/кг*) и в 3 раза больше каротина (4,5 *мг/кг*), чем зимой (5,4 и 1,5 *мг/кг* соответственно), оказался более стойким в хранении.

А. Прогорович

34283. **Современные методы получения и использования молочного жира. Миттен, Роэн** (Modern methods for processing and utilizing butterfat. Mitten H. L., Roahen D. C.), Amer. Milk Rev., 1955, **17**, № 6, 40—42, 44, 132—133 (англ.)

Описание непрерывного поточного процесса получения сухого молочного жира (с содержанием ⩽0,2% воды) по методу Creamery Package Mfg Co. Приведены схемы технологич. процесса произ-ва сливочного масла и сухого молочного жира.

В. Новикова

34284. **Непрерывное производство сливочного масла. Годед-Мур** (Fabricación continua de la manteca. Goded Mur A.), Ion, 1956, **16**, № 176, 159—165; № 177, 222—228; № 178, 277—284 (исп.)

Обзор непрерывных способов получения сливочного масла, применяемых в различных странах. Приведена сравнительная таблица свойств масла, получаемого на различных установках, фотоснимки установок и схемы их действия. Библ. 176 назв. И. Г.

34285. **Консистенция масла, выработанного поточным способом. Казанский М.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 1, 7—9

Рассмотрены факторы, влияющие на консистенцию масла, и наиболее распространенные пороки, обусловленные процессом произ-ва. Для улучшения консистенции масла, вырабатываемого поточным способом, рекомендуется не допускать перегрузки маслообразователя. Скорость отвердевания масла после выхода из аппарата должна быть 40—50 сек. Т-ра масла на выходе из маслообразователя не должна превышать наиболее высокой т-ры кристаллизации жира (20—23°), а зимой приближаться к низшей точке массовой кристаллизации жира (11—12°).

А. Прогорович

34286. **Простейшие способы контроля консистенции масла при поточном производстве. Никуличев П.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 5, 41—42

Описание определения консистенции масла по внешнему виду при выходе из маслообразователя, по скорости его отвердевания и пробой на срез.

А. П.

34287. **Новый метод улучшения качества и повышения стойкости сливочного масла. Сирик В. И., Годель А. Г., Шаинская И. М., Пояркова Г. С.,** Сб. реф. научн. работ. Всес. н.-и. ин-т маслодельн. и сыродельн. пром-сти, 1957, вып. 4, 8—16

Изучено качество масла, выработанного в производственных условиях с введением 3% (от веса сливок) культуры стрептококков-антагонистов (А), продуцирующих низин. Установлено значительное подавление развития гнилостных бактерий и кишечной палочки. Качество свежего масла с добавлением А не отличалось от качества контрольных образцов масла, а стойкость его выше, особенно в первый месяц хранения при 8°. Проведена выработка сухой закваски культуры А; сухая культура А сохраняет антибиотич. действие по отношению протеолитич. бактерий *Bact. coli-aërogenes*. Сухие культуры А можно использовать в произ-ве кислосливочного масла. Разработанным хроматографич. методом анализа плазмы масла установлено, что при хранении масла при 8 и 20° наиболее часто появляются в нем дикарбоновые аминокислоты, цистин и тирозин.

А. Прогорович

34288. **Факторы, влияющие на стойкость масла при хранении на холодильниках. О быстром определении пригодности масла к хранению. Пиро, Жамотт, Лакросс, Лёрё, Брие, Пиро** (Das facteurs conditionnant l'aptitude du beurre à la conservation en frigo. Comment juger rapidement si un beurre convient pour le stockage? Piraux E., Jamotte P., Lacrosse R., Lheureux F., Briey Th. de, Pirot Y.), Bull. Inst. agron. et stat. rech. Gembloux, 1956, **24**, № 3, 307—350 (франц.; рез. гол., англ.)

Стойкость кислосливочного несоленого масла (М) определяется содержанием Cu, величиной pH, условиями пастеризации сливок и их качеством. Менее важное значение имеет промывка зерна и сезонность. На содержание Cu в М влияет время года и pH плазмы. М, выработанное из сладких сливок, содержит меньше Cu, чем выработанное из тех же кислых или нейтрализованных сливок. Среднее содержание Cu в летнее время < 30 γ/*кг*. Приведены данные зависимости времени появления рыбного привкуса в масле от содержания Cu. Величина pH для М из старых сливок должна быть ⩾4,8—5,0, а при большом содержании Cu в пределах 5,0—6,0. Стойкость М с малым содержанием Cu зависит в основном от эффективности пастеризации. Эффективность пастеризации определяли по нитропруссидной пробе. М, выработанное из свежих сливок, можно хранить при —10° ⩾6 месяцев, если содержание Cu в нем < 50 γ/*кг* и показания нитропруссидной пробы < 1 до 1,5.

А. Годель

34289. **Статистическое определение стойкости масла в холодильных условиях. Постольский** (Próba statystycznego określenia trwałości masła w warunkach chłodniczych. Postolski Jacek), Przegl. mleizarski, 1957, **5**, № 8—9, 33 (польск.)

Исследованием качества масла (1713 проб) при хранении в холодильнике при —19° установлено, что масло, выработанное летом (май, июнь, июль), лучше сохранило свои вкусовые качества. З. Ф.

34290. **Сообщение о сравнительных исследованиях масла из различных областей ФРГ. Лагони, Замхаммер** (Bericht über Vergleichsuntersuchung an Butterproben aus verschiedenen Milcherzeugungsgebieten der Bundesrepublik. Lagoni H., Samhammer E.), Dtsch.-Molkerei-Ztg., 1956, **77**, № 41, 1420—1421 (нем.)

34291. **Состав дрожжей в масле и изучение их в целях определения вида. Гейберг С. Г.,** Тр. Вологодск. молочн. ин-т, 1956, вып. 14, 233—249

Изучение видового состава дрожжей, обычно развивающихся в сливочном масле, и их поведение при его длительном хранении показало, что в масле находится несколько морфологич. типов дрожжей и значительное число видов, различных по физиологич. свойствам и морфологич. признакам. Преобладают и усиленно развиваются дрожжевидные грибки, аэробные, несбраживающие сахаров, окисляющие и ассимилирующие жир, и среди них больше всего ветвистые формы, образующие упрощенный мицелий. Эти дрожжи находят в масле благоприятные условия для развития при длительном хранении. Молочные дрожжи встречаются в масле редко и только в свежеприготовленном.

А. Прогорович

34292. **Вибрационный стол для упаковки масла. Костюков Н.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 12, 32

Описание и схема вибрационного ударного станка, сконструированного на Ново-Шульбинском маслодельном з-де, применение которого обеспечивает плотную набивку масла, вырабатываемого на поточной линии. А. П.

34293. **Вещества, влияющие на свертывание молока сычужным ферментом. III. Влияние витаминов и антибиотиков. Вакуи, Кавати (Wakui Kesami, Kawachi Saju). IV. Влияние молока, коагулированного сычужным ферментом, на перевариваемость трипсином. Вакуи** (Wakui Kesami), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 5, 598—600 (японск.)

*III.* Добавление витамина $B_1$ и C ускоряет, а витамина $B_2$, $B_{12}$ и K задерживает свертывание молока. Ускорение свертывания молока витаминами $B_1$ и C происходит в основном из-за их кислотности.

*IV.* Для установления pH 6,8 молока, обработанного сычужными ферментами, требуется 3 *мл* 0,1 н. HCl, для молока необработанного — 5 *мл*. Подобное явление наблюдается по отношению к NaOH. Понижение буферности молока при свертывании сычужным ферментом объясняется глубоким изменением белков молока. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 19707. В. Данилевская

34294. **Окраска сырного теста. Кёнен, Универ** (Zur Färbung von Schiechtkäse. Koenen K., Univer E.), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, **77**, № 25, 829—831 (нем.)

Изучено применение хим. и растительных пищевых красителей для окрашивания сыра. Рекомендуется применение хим. красителей 16 *мл*, растительных — 4 *мл* на 100 *л* молока. Е. Богданова

34295. **Предупреждение крошливости сыра.**— (Bestrijding van het consistentiegebrek «bros» bij kaas.—), Zuivel, 1956, 62, № 36, 760—761, 763 (гол.)

О возможности образования крошливой консистенции сыра можно судить по величине pH сырной массы в день ее изготовления: при ее малой начальной величине существует опасность образования высокой кислотности, что можно предупредить регулированием конц-ии молочного сахара. К. Герцфельд

34296. **Разработка технологии производства консервных стерилизованных сыров. Крашенинин П. Ф., Лебедев К. С., Гибшман М. Р.,** Сб. реф. науч. работ Всес. н.-и. ин-т маслодельн. и сыродельн. пром-сти, 1957, вып. 4, 50—58

Предложены два вида консервного стерилизованного сыра 50%-ной жирности: консервный стерилизованный ярославский, сырье — сыры голландского типа в возрасте 2,5—3 месяца; консервный стерилизованный угличский, сырье — быстро созревающий сыр в 20-дневном возрасте, для улучшения вкуса которого при его выработке к сырной массе добавляют 15—20% плавленого зрелого сыра типа дорогобужский или латвийский. Для получения стойкого при хранении сыра ($\geqslant$ 1 года при 20°) рекомендована раздельная стерилизация сыра и банок: сыр после плавления при 95—98° нагревают в том же котле до т-ры стерилизации 100—105°, разливают в предварительно простерилизованные банки; закатанные банки прогревают в кипящей воде 3 мин. Максим. уничтожение бактерий при плавлении и стерилизации и наиболее стойкий продукт получают при постоянной величине pH в пределах 5,3—5,6. pH сыра можно регулировать добавлением до 0,5% лимонной или триоксиглутаровой к-ты к динатрийфосфату перед плавлением сыра. А. Прогорович

34297. **Плесневые сыры. Йичинский** (Sýry s povrchovou plísní. Jičínský Václav), Průmysl potravin, 1957, 8, № 9, 462—464 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Подробное описание произ-ва сыров с плесенью на корке (камамбер, бри, невшатель), внедренного на з-дах Чехословакии. Дан обзор пороков этих сыров и причин, вызывающих пороки. А. П.

34298. **Новый плавитель сыра — натриевые соли триоксиглутаровой кислоты. Шубин Е.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 4, 32—33

Натриевые соли триоксиглутаровой к-ты (I) одинаково удовлетворительно плавят сыр различных видов, разной степени зрелости и жирности и лучше других солей способствуют переходу при плавлении нерастворимых азотистых в-в сыра в растворимые. Высокую активность I можно объяснить наличием в них трех оксигрупп, которые благоприятно действуют на пептизацию белков сыра. pH плавленого сыра с I несколько выше, чем сыра с фосфатами, что положительно сказывается на его стойкости при хранении. Оптимальная доза I 2—2,5%. Оценка плавленого сыра с I на 9,7 балла выше оценки сыра с динатрийфосфатом. Дополнительные опыты плавления сыра смесью натриевых солей триоксиглутаровой и фосфорной к-т показали, что для улучшения качества плавленого сыра достаточно иметь в смеси 10—25% I. А. Прогорович

34299. **О сортировке сыра на заводах. Никитин Н.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 12, 22

34300. **Контроль степени просаливания сыров. Макарьин А.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 1, 13—15

Предложена методика определения степени просаливания сыра на основании пропорциональной зависимости: $A = Bv_1/v$, где $A$ — содержание соли в зрелом сыре в %, $B$ — содержание соли в просолившемся слое в %, $v_1$,— объем просолившегося слоя, $v$ — полный объем сыра. В зависимости от величины отклонения процента соли в зрелом сыре, установленного расчетом от желаемого, изменяют сроки посолки. Составлены вспомогательные таблицы для контроля содержания соли в костромском, голландском и ярославском сырах. Разница между фактич. содержанием соли в зрелом сыре и расчетным не превышает ± 0,14%. А. Прогорович

34301. **Определение хлористого натрия с помощью катионитов. Подсобляев А.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 7, 41—42

Проверен катионообменный метод определения соли в сыре и масле (введенный в 1957 г. в ГОСТ), основанный на способности NaCl к ионному обмену с образованием HCl, которую титруют щелочью. Средняя квадратичная ошибка метода при анализе сыра составляет ± 0,0169%, при анализе масла ± 0,0236%. Метод полностью исключает использование $AgNO_3$ при анализе сыра и масла. А. Прогорович

34302. **Применение приборов теплового контроля и регулирования при производстве сыра. Соколов А. А.,** Сб. реф. научн. работ Всес. н.-и. ин-т маслодельн. и сыродельн. пром-сти, 1957, вып. 4, 70—73

Изложены результаты опытного применения автоматич. приборов для регулирования т-ры пастеризации молока, дистанционного контроля т-ры в сырных ваннах, регулирования т-ры парафинирования сыра и т-ры воды в сыромоечной машине. А. П.

34303. **Новые машины и их влияние на качество «коричневого» сыра. Скольтвейт** (De nye brunostmaskiner og brunostkvaliteten. Skåltveit Trygve), Meieriposten, 1956, **45**, № 46, 912—922 (норв.)

«Коричневый сыр» в Норвегии составляет 40—45% от общего произ-ва сыра в стране. В последнее время широко распространен порок сыра, быстро развивающийся при хранении,— выраженный привкус винной к-ты или закваски при одновременном превращении консистенции в сухую и хрупкую. Установлено, что

причиной этого порока являются быстро развивающиеся термофильные бактерии, которыми сыр заражается при изготовлении из-за неправильного пользования новыми сыродельными машинами, в частности вакуум-аппаратами. Рекомендуется для предупреждения заражения сыра термофильными бактериями в процессе произ-ва использовать только абсолютно свежее молоко, точно соблюдать режим пастеризации, пастеризовать все компоненты сырной смеси, производить не только щелочно-кислотную, но и бактерицидную мойку пастеризаторов и всех машин, в том числе вакуум-аппаратов. Л. Кондратьева

34304. **Антибиотические свойства молочной сыворотки. Дубинский Р.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 12, 34

Опыты по изучению антибиотич. действия молочной сыворотки и свернувшихся белков молока показали, что антибиотич. в-во, выделяемое молочнокислыми культурами, концентрируется в сыворотке. Антибиотич. активность (АА) сыворотки выше активности свернувшегося молока. Творог обладает некоторой АА благодаря наличию в нем сыворотки.

А. Прогорович

34305. **Новое оборудование для молочной промышленности. Мушик Р.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 7, 19—21

Краткое описание нового оборудования, выпускаемого з-дом «Кифгойзерхютте» (ГДР): пластинчатого пастеризатора типа ПА-20/0 (производительность 5000 *л/час*), тоннельной флягомоечной машины МКВ (производительность 400 фляг в час), металлич. маслоизготовителя типа БФА-4/0 (производительность 5000 *л/час*). Приведены 3 фотоснимка. А. П.

34306. **Лабораторная и производственная оценка химических дезинфицирующих средств на молочных фермах. Клегг** (Laboratory and field evaluation of chemical sterilizers for dairy farms. **Clegg L. F. L.**), J. Appl. Bacteriol., 1955, **18**, № 2, 358—373 (англ.)

34307. **Задачи мясной промышленности Казахстана. Новиков В.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 10—12

34308. **Оглушение убойных животных электрическим током. Штефунка, Гыпр, Бланка** (Omračování jatečného skotu elektrickým proudem. **Stefunka František, Hypr Igor, Blanka Richard**), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 9, 457—461 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Обзорная статья. Библ. 24 назв. А. П.

34309. **Линия обработки свиных голов. Муравьев А.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 57

Описание технологич. процесса на конвейерной линии переработки свиных голов, сконструированной и установленной на Кишиневском мясокомбинате. Производительность линии (700—800 голов в смену) может быть без существенных изменений доведена до 1500 голов. Линию обслуживают 6 рабочих. А. П.

34310. **Линия обработки слизистых субпродуктов. Алексеев Л.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 54

Описание опытного образца линии для обработки слизистых субпродуктов скота, изготовленной Вологодским з-дом Мясомолмаш. Производительность линии до 400 *кг/час*, площадь 16 $м^2$, общая мощность 9,27 *квт*. Линию обслуживают 3 человека. А. П.

34311. **Приборы для определения нежности мяса. Жеребцова П.,** Мясная индустрия СССР, 1956, № 5, 27—28

Кратко описано устройство двух приборов. Основной частью первого прибора является нож в виде стальной ленты толщиной 0,78 *мм*, протянутой через щель деревянной стойки. В центре ножа находится отверстие квадратной формы с острыми краями. Испытуемый образец мяса помещают в это отверстие. Нож приводится в движение винтовой тягой. Усилие, необходимое для разрезания образца, фиксируется стрелкой динамометра. Второй прибор состоит из двух челюстей: верхней — неподвижной и нижней — подвижной, между которыми помещают образец мяса. Подвижная челюсть соединена с линейкой, балансируемой противовесом. На линейке укреплена кастрюля, в которую из расположенной над ней воронки падает свинцовая дробь. Скорость ее падения контролируется ползунком, движущимся под отверстием воронки. Под влиянием веса дроби нижняя челюсть двигается в направлении к верхней и раздавливает образец мяса. Необходимое усилие и время фиксируются автоматически карандашом на вращающемся барабане, диам. 7,5 *см*. Барабан снабжен телехронным мотором, который работает одновременно с падением дроби и останавливается присоединением выключателя к ползунку после смыкания челюстей.

В. Долговский

34312. **Совместное применение облучения и других методов обработки мяса. Шулц, Кейн, Нордан, Морган** (Concomitant use of radiation with other processing methods for meat. **Schultz H. W., Cain R. F., Nordan H. C., Morgan Bruce H.**), Food Technol., 1956, **10**, № 5, 233—238 (англ.)

Изучено действие γ-лучей на продукт при разных условиях облучения и после разных видов предварительной обработки продукта. Исследована возможность уменьшения специфич. привкусов путем применения: 1) доз облучения $< 2 \times 10^6$ ф. э. р.; 2) вакуума (660 *мм* вод. ст.) при закатке банок с продуктом или заполнения их $N_2$; 3) облучения продукта в замороженном состоянии (т-ра замораживания —29°); 4) полной или частичной варки и обезвоживания перед облучением. Опыты производились с измельченной говядиной и свининой, говяжьими сосисками и болонской колбасой, упакованными в эмалированные консервные банки, в которых оставлено свободное пространство над продуктом высотой ~ 19 *мм*. Органолептич. оценка облученных продуктов производилась по 5-балльной шкале после 2—3 недель хранения при —18° и кулинарной обработки. Установлено наличие линейной зависимости между интенсивностью специфич. привкуса в говядине и дозой облучения, удвоение которой снижало качеств. оценку вкуса на 0,225 балла, причем заметный привкус вызывался уже дозой в 124 200 ф. э. р. Не оказывали влияния на силу привкуса: интенсивность лучевого потока или время выдержки, необходимые для достижения дозы $2 \times 10^6$ ф. э. р., наличие вакуума, воздуха или азота в банке (за исключением банок с сосисками), замораживание продукта, предварительная тепловая обработка или обезвоживание его. Наличие воздуха в банках усиливало привкус в сосисках. Комбинированное действие тепла и облучения фактически может даже усилить привкус в измельченных говядине и свинине.

Г. Любовский

34313. **Определение степени свежести некоторых пищевых субпродуктов (Сердце, легкие, вымя, преджелудки). Шаров В. А.,** Тр. Моск. вет. акад., 1956, 17, 79—86

На основании изучения биохим., микробиологич. и структурных изменений, происходящих в субпродуктах при хранении, с целью изыскания лабор. методов определения их свежести, рекомендуется в комплексе с данными бактериоскопии и органолептич. исследования определять кол-во аминно-аммиачного азота (АА), которое отражает степень распада белка. В начальной стадии разложения АА во всех субпродуктах увеличивается до 10 *мг*%, в последующих стадиях АА в легких и рубце достигает > 30 *мг*%. В сердце и вы-

мени такого резкого увеличения не отмечается. Кроме этого, для исследования сердца и вымени рекомендуется определение летучих жирных к-т и $NH_3$ с реактивом Несслера; для легких и рубца — определение $NH_3$ и окислительно-восстановительного потенциала.
В. Долговский

34314. **О мороженых мясных продуктах. Уисман** (How to handle frozen meats. Wiesman Clarence K.), Refrig. Engng, 1956, **64**, № 10, 60—61, 107—108 (англ.)

Доклад на конференции Американского общества инженеров-холодильщиков (июнь 1956 г.). Мороженые мясные продукты следует транспортировать и хранить при т-ре ⩽ —18°. Неправильная дефростация может вызвать порчу продуктов вследствие быстрого роста микрофлоры. После 24 час. оттаивания при 21° мороженых мясных продуктов, хранившихся 12 месяцев, кол-во микроорганизмов увеличивалось (в 1 *г*): в бифштексе с 390 до 1 400 000, в грудной части цельной куриной тушки от 0 до 30, в свиной отбивной с 1300 до 8 700 000. Рекомендуется мороженые мясные полуфабрикаты подвергать тепловой кулинарной обработке без предварительного оттаивания, а крупные куски мяса и птицу дефростировать при искусств. охлаждении или в проточной холодной воде. При —18° можно хранить без ухудшения качества говядину и баранину 6, телятину и свинину 4 месяца. Эти сроки увеличиваются вдвое при —23° и возрастают с дальнейшим понижением т-ры хранения. Библ. 11 назв.
Г. Любовский

34315. **Правильные методы замораживания, хранения и транспортирования мороженой птицы и яиц. Лой** (Proper methods for handling frozen poultry and eggs. Loy W. C.), Refrig. Engng, 1956, **64**, № 9, 58—60 (англ.)

Доклад на конференции Американского общества инженеров-холодильщиков (июнь 1956 г.). Указано, что для сохранения надлежащего товарного вида мороженой птицы необходимо быстрое замораживание. Хорошие результаты получают при замораживании цельных тушек в туннеле при —34° и скорости движения воздуха 18 *м/мин*. Фасованную птицу удобнее замораживать в контактных скороморозильных аппаратах. Для хранения птицы в течение 1 года без снижения качества необходима т-ра ⩽ —23°. При замораживании яичного меланжа т-ра в центре банки должна быть снижена возможно быстрее. Длительность замораживания стандартной банки емк. 13,6 *кг* при начальной т-ре продукта 7° составляет 6 час. при —43°, а в морозильных камерах обычного типа доходит до 16 час. Ввиду сезонности произ-ва необходима возможность хранения яичных продуктов ⩾ 1 года. Опыты показали, что при первоначальном хорошем качестве эти продукты можно хранить при т-ре от —18° до —20° > 6 лет.
Г. Любовский

34316. **Американские методы быстрого посола мяса. Коп** (Amerikaanse snelpekelmethoden. Koop L.), Conserva, 1956, **4**, № 12, 368—371 (гол.)

Обзорная статья.
К. Г.

34317. **Нефелометрический метод оценки качества рассолов при посоле мяса. Казда** (Nefelometrické sledování jakosti láků při nakládání masa. Kazda Jindřich), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 9, 453—456 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Метод основан на измерении яркости света, проникающего через рассол в фотоколориметре с красным фильтром, в кювете 0,5 *см*. Для рассолов хорошего качества яркость света превышает 89%, для рассолов подозрительной свежести, имеющих неестественный запах, яркость находится в пределах 79—89%, испорченные рассолы дают яркость света < 79%. Нефелометрич. данные согласуются с органолептич. свойствами соленого мяса. Предполагают, что образование мути происходит вследствие размножения палочкообразных микроорганизмов, или денатурации белков, или же осаждения из рассола минер. в-в.
А. Прогорович

34318. **Опрыскиватель взамен шприца. Михайленко В.**, Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 54

Сообщение об использовании для введения рассола в окорока реконструированного ранцевого пневматич. опрыскивателя ОРП-В с железным резервуаром. Его шланг удлинен до 3 *м*, вместо направляющей трубки. Использована полая игла длиной 20—25 *см*, соединенная с фильтром.
А. П.

34319. **Влияние отдельных стадий технологического процесса приготовления окороков фермерского типа на содержание в них соли и влаги. Хейнс, Шмитт** (Effect of unit processes on the salt and moisture content of hams processed country style. Haynes Richard D., Schmitt H. P.), Food Technol., 1956, **10**, № 9, 400—402 (англ.)

Исследовано содержание соли и влаги в окороках фермерского типа после посола, промывания, подсушивания, копчения и сушки при различных способах их приготовления. Приведены средние, миним. и максим. значения содержания соли и влаги в верхнем, среднем и нижнем слое окорока на различных стадиях технологич. процесса. Установлено, что содержание соли в среднем и нижнем слое окорока оставалось низким во время посола, промывки, подсушки и составляло в среднем 1,7% (для среднего слоя) и 0,64% (для нижнего слоя) в конце подсушки. Содержание влаги изменялось незначительно.
В. Крылова

34320. **Об определении коллагенсодержащих веществ в колбасных изделиях. Коттер** (Zum Nachweis kollagener Substanzen in Wurstwaren. Kotter L.), Wiener tierärztl. Monatsschr., 1957, **44**, № 12, 705—715 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

34321. **Питательная ценность некоторых мясных консервов. Божик, Шафранский, Гох, Гульчинский, Ястшембская** (Wartość odżywcza niektórych konserw mięsnych. Bożyk Zbigniew, Szafrański Kazimierz, Goch Halina, Gulczyński Zygmunt, Jastrzębska Anna), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 11, 464—467 (польск.)

Исследование мясных консервов «Гуляш говяжий», «Гуляш свиной» и «Колбаса» на содержание воды, белка, жира, золы и углеводов показало, что более калорийным является «Гуляш свиной», «Гуляш говяжий» богат белком.
З. Ф.

34322. **Мясокомбинат в штате Айова.**— (Bustling growth of efficient beef operations.—), Nat. Provisioner, 1956, **135**, № 14, 14—17, 26, 28 (англ.)

Описание технологич. процесса и оборудования нового производственного корпуса предприятия в г. Спенсер (штат Айова, США), перерабатывающего 250—300 голов крупного рогатого скота в день. Емкость камер охлаждения мяса 500 туш. Кол-во рабочих 41 человек. Указана расстановка рабочей силы и дан план помещений с расположением основного оборудования.
Г. Любовский

34323. **Некоторые новые машины и установки в мясной промышленности. Шрейбер** (Některé nové stroje a zařízení v masném průmyslu. Schreiber Jiří), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 8, 397—400 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Сообщение о новой производственной линии для убоя свиней, разработанной научно-исследовательским ин-том холодильного и пищевого машиностроения (Чехословакия) и описание универсального ме-

ханизированного отделения для разрубки говяжьих и свиных туш. А. П.

34324. **Элементарный состав минеральных веществ мяса промысловых рыб, моллюсков и ракообразных [дальневосточных морей].** **Кизеветтер И. В.,** Сообщ. о научно-исслед. работах членов Приморск. отд. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 3, 165—196

Обзор. Библ. 156 назв. А. П.

34325. **Изучение антисептиков. VII. Испытание сохраняемости вареной рыбы с витамином $K_3$. Танака, Кавакита** (Tanaka Shigeki, Kawakita Hyozo), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, **33,** № 4, 173—175 (японск.; рез. англ.)

Вареная рыба (ВР), содержащая 26,6 и 53,3 *мг/кг* витамина $K_3$, сохранялась при 23—26° 40 час.; ВК, содержащая 100 *мг/кг* бутилового эфира *n*-оксибензойной к-ты, хранилась 25 час. контрольный образец ВК без антисептиков — только 15 час. А. Прогорович

34326. **О бомбаже рыбных баночных презервов и газообразующих процессах в них. Иванова С. И.,** Рыб. х-во, 1956, № 10, 77—80

Кратко изложены биохим. процессы, вызывающие накопление в банках газообразных продуктов. Установлено, что при хранении презервов сразу после изготовления при т-ре < 0° явлений бомбажа не наблюдается. При т-ре 10° презервы созревают быстрее и на 40—50-й день хранения может возникнуть негнилостный бомбаж в результате жизнедеятельности, главным образом, ароматообразующих молочнокислых бактерий. Гнилостный бомбаж наступает значительно раньше и преимущественно при т-ре 10°. В результате микробиологич. процессов при бомбаже обоих типов выявлены группы микроорганизмов, обусловливающих характер газообразования, и разработаны методы определения их стойкости. Пользуясь этими методами, можно своевременно определять тип бомбажа и продупреждать его развитие, а также проверять качество тузлуков бочкового и чанового посола. В. Долговский

34327. **Исследование рыбных консервов, изготовленных в банках из нержавеющей стали ЭИ-457. Грживо В. С., Сюнякова З. М.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 8, 26—29

Исследование рыбных консервов в томатном соусе, а также натуральных и в масле, изготовленных в банках из нержавеющей стали (НС) холодного и горячего проката и в комбинированных банках из НС с крышками из белой жести и банках из белой жести с крышками из НС, показало, что комбинированная тара из НС и белой жести является не пригодной для произ-ва консервов, так как комбинация этих материалов создает электрохим. условия, способствующие усиленной коррозии белой жести, полному растворению олова и последующему растворению железа с образованием бомбажа. Консервы в банках из НС ЭИ-457 имели нормальные вкусовые качества, содержание в них солей железа составляло в среднем 1 *мг%* (натуральная треска) — 5 *мг%* (султанка в томатном соусе) по сравнению с 2,7 *мг%* в контрольных образцах. В течение 3 лет содержание солей железа оставалось практически постоянным. Содержание солей хрома в консервах из НС в 8—9 раз превышало кол-во их в контрольных образцах и повышалось по мере увеличения срока хранения (после 4 лет хранения составляло 2,5—4,6 *мг* на 1 *кг* продукта). А. Прогорович

34328. **Обнаружение фальсификации кофе добавлением кофе, подвергнутого экстрагированию, и определение количества последнего. Померанц** [Detection of exhausted coffee in genuine roasted coffee and estimation of the added amount. Pomeranz Y.), Analyt. Chim. acta, 1957, **17,** № 6, 527—529 (англ.; рез. нем., франц.)

Разработан метод, основанный на ярко-желтой флуоресценции в УФ-свете в-в, содержащихся в натуральном кофе и не содержащихся в кофе, подвергнутом экстрагированию. Для грубого определения кол-ва добавленного экстрагированного кофе, 10 *мг* продукта равномерно распределяют на фильтровальной бумаге площадью ~320 *см²*, на каждую частичку продукта помещают микрокаплю кипящей воды и исследуют в УФ-свете (лучше после высушивания бумаги), сравнивая с контролем известного состава. Г. Новоселова

34329. **О ферментации табака. VI. Изменение содержания органических кислот. Пирики** (Über die Tabakfermentation. VI. Mitt. Die mengenmäßigen Veränderungen der organischen Säuren. Pyriki Constantin), Ber. Inst. Tabakforsch. Dresden, 1957, **4,** № 1, 81—102 (нем.; рез. англ., русск.)

Табаки трех ботанич. сортов (Вирджиния, Берлей и Гавана), выращенные в 1954 г. в различных районах ГДР, подвергали четырем видам ферментации: редраинг в течение 55 мин. при начальной т-ре 82°, с последующей выдержкой в течение 27 суток в регулируемых условиях, камерная при 50° в течение 10 и 21 суток, и в бунтах (7,25 *т*) 53 дня. Изменения в кол-ве органич. к-т в результате ферментации незначительны, причем при первых трех методах ферментации табака имеет место снижение кол-ва органич. к-т, а при ферментации в бунтах, наоборот, повышение их содержания (особенно щавелевой к-ты). В исследуемых табаках наблюдалось небольшое снижение pH, а в отдельных случаях некоторое повышение pH после ферментации. Потеря сухого веса табака хорошо совпадает с данными, полученными ранее при ферментации местных табаков. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 6761. Г. Диккер

34330. **Изучение консервированного хрена. III. Влияние альфа-крахмала и неионных поверхностноактивных веществ на процесс консервирования. Кодзима, Мотоёси** (Kojima Misao, Motoyoshi Tomikazu). **IV. Влияние срока добавления химических веществ на вкус консервированного хрена. Кодзима, Мацусита** (Kojima Misao, Matsushita Bunichi), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, **33,** № 4, 162—167; № 8, 353—357 (японск.; рез. англ.)

*III.* Добавление α-крахмала к образцам васаби-зуки (консервированного хрена), хранящимся в открытых сосудах, препятствует улетучиванию аллилового горчичного масла, а добавление неионных поверхностноактивных в-в способствует улетучиванию. При хранении образцов васаби-зуки в закрытых сосудах уменьшение содержания аллилового масла не зависит от добавления крахмала или поверхностноактивных в-в и содержание его понижается в результате ферментативных процессов.

*IV.* Изучено влияние добавления желатины, альбумина, гуммиарабика, пенициллина, террамицина, салициловой к-ты, витамина $K_3$ и α-крахмала к образцам васаби-зуки. При добавлении указанных в-в в момент изготовления васаби-зуки или к готовому продукту аллиловое горчичное масло сохраняется лучше, чем в контрольных образцах. Добавление в момент изготовления более действенно, чем добавление к готовому продукту. Наилучшие результаты дает добавление 1—2% α-крахмала. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 13886. Т. Сабурова

34331. **Определение содержания гистамина в соевом соусе. Кадзимото, Симохиса, Мориока**

(Kajimoto Yoshie, Shimohisa Masamitsu, Morioka Fiji), Игаку то сэйбуцугаку, Med. and Biol., 1955, 35, № 6, 206—209 (японск.)

Установлено, что соевые соусы содержат гистамин, причем по содержанию гистамина на первом месте стоит продажный «натуральный» соус, далее следуют аминокислотные и сброженные соусы. К. Т.

34332. **Массовая дегустационная оценка яблочного соуса для выявления оптимального отношения количества сахара к количеству кислоты. Драйден, Хилс** (Consumer preference studies on apple sauce: sugar-acid relations. Dryden E. C., Hills Claude H.), Food Technol., 1957, 11, № 11, 589—591 (англ.)

Для сохранения хорошего вкуса яблочного пюре содержание сахара в нем должно быть тем больше, чем выше кислотность. Наиболее высокую дегустационную оценку получил яблочный соус, содержащий 0,45% к-ты и 20% сахара. Т. Сабурова

34333. **Анализ пряностей и обнаружение примесей. Митра, Рой** (Some recent progress in the analysis of spices and detection of adulterants. Mitra S. N., Roy S. C.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1957, 29, № 2, 85—91 (англ.)

Исследованы черный перец, желтый имбирь, кориандр, римский тмин. Семена черного перца могут содержать примесь семян азимины, что легко определить, так как семена азимины не содержат крахмала и летучих масел. Предложены новые нормы содержания в пряностях отдельных ингредиентов. В измельченном желтом имбире не наблюдали потерь летучего масла в течение 8 недель. Модифицированы методы определения минер. примесей, сырого крахмала, летучих масел в имбире, каменноугольных красителей методом окрашивания шерсти, определения примеси имбиря к другим пряностям. Разработан метод хроматографии на бумаге для отделения натурального красителя имбиря от искусств. красителей с применением р-рителя, приготовленного встряхиванием в делительной воронке 4 ч. воды, 4 ч. изобутанола и 1 ч. этанола. Смешанную органич. фазу после отстаивания и отделения от водн. фазы применяют в качестве р-рителя. Положительная йодкрахмальная проба обнаруживает примесь посторонних веществ в тмине римском и кориандре. А. Кононов

34334. **Плесневение пряностей. Грубый, Науш** (Plísně v koření. Hrubý Stanislav, Nauš Antonín), Průmysl potravin, 1957, 8, № 7, 379—380 (чешск.: рез. русск., англ., нем.)

Установлено, что все виды пряностей могут подвергаться плесневению и являться источником заражения плесневыми грибами различных пищевых продуктов. Г. Н.

34335. **Химические вещества, добавляемые к пищевым продуктам. Махон, Пагсли** (Chemical additives in foods. Mahon J. H., Pugsley L. I.), Canad. Serv. Med. J., 1956, 12, № 6, 494—502 (англ.)

Обзор и классификация искусств. хим. в-в, допускаемых канадским законодательством в качестве улучшителей и консервантов пищевых продуктов. Обсуждены принципы допуска искусств. добавок к пищевым продуктам (эмульгаторов и стабилизаторов, ароматизирующих и подкрашивающих в-в), а также требования к их физ. и хим. свойствам и испытания, проводимые для определения их безвредности. С. Светов

34336. **Доклад о пересмотре постановления от 28 июня 1912 года по вопросу окрашивания пищевых продуктов. Трюо** (Rapport concernant la révision de l'arrêté du 28 juin 1912 sur la coloration des denrées alimentaires. Truhaut R.), Rev. hyg. et méd. sociale, 1957, 5, № 7, 611—646 (франц.)

34337. **Применение красителей при производстве пищевых продуктов. Нильсен** (Anvendelse of farvestoffer i levnedsmidler. Nielsen Knud), Konserves, 1956, 14, № 7, 78 (датск.)

В Дании 2 июля 1956 г. введен в действие новый циркуляр о применении пищевых красителей. Разрешено применение индигокармина, нафтола желтого S, тартразина, параоранжа, азорубина, амаранта, пунцового 4R, красного 6B, красного FB, а также неорганич. и органич. натуральных красителей. В рыбной пром-сти разрешены: для подкраски лососевых — смесь параоранжа 75—80% и пунцового 4R, кошенили 25—20% и для окраски икры смесь индигокармина 55%, тартразина 22,5% и амаранта 22,5% при дозе ~ 5 *г/л*. Запрещено применение для икры смесей красителей, содержащих нигрозин. Л. Кондратьева

34338. **Неспецифические методы определения консервантов в пищевых продуктах. Дель-Кампо** (Sulla ricerca aspecifica delle sostanze antifermentative negli alimenti. Risultati ottenuti mediante una modificazione del metodo batteriologico gasometrico. Del Campo Agostino), Ind. conserve, 1957, 32, № 4, 288—294 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Модифицирован микробиологич. метод Клёвера путем замены весового определения объемным и использования чистых культур *Saccharomyces cerevisiae* вместо хлебопекарных дрожжей. Метод очень чувствителен и позволяет определять в различных пищевых продуктах консерванты, примененные в обычных дозах. Г. Н.

34339. **Упаковка продуктов, предназначенных для длительного хранения. Гревер, Вилле** (De verpakking van te verduurzamen of verduurzaamde voedingsmiddelen. Grever A. B. G., Wille B. A.), Conserva, 1957, 6, № 6, 136—143 (гол.)

34340. **Пластмассы в качестве упаковочных материалов для пищевых продуктов. Робинзон-Гёрнхардт** (Kunststoffe in der Lebensmittelverpackung. Robinson-Görnhardt L.), Kunststoffe, 1957, 47, № 2, 54—58 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор действующих в США правил в отношении допустимости применения разных видов полимеров, пластификаторов, стабилизаторов при произ-ве упаковочных материалов для пищевых продуктов. В ряде случаев применение пластмасс или отдельных компонентов пластмасс ограничено, напр. пленки из поливиниловых спиртов используют только для упаковки жиров; пластики, содержащие в качестве пластификатора диоктилфталаты,— только для пищевых продуктов, не содержащих жиров; в пределах одной и той же группы пластификаторов отдельные члены ряда могут резко отличаться по своему физиологич. действию: таковы весьма токсичный трикрезилфосфат и совершенно нетоксичный фосфат «Santizer 141». Л. Песин

34341. **О свойствах полиэтиленовых пленок, применяемых для упаковки пищевых продуктов. Целерин** (Některé poznatky o vlastnostech polyethylenové folie k balení potravin. Celerýn Jan), Průmysl potravin, 1957, 8, № 9, 496—498 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Приведены результаты испытаний полиэтиленовой пленки на водо- и газопроницаемость в различных условиях. А. П.

34342. **Развитие применения стеклянной тары. Готтарди, Паолетти** (Evoluzione ed importanza dei contenitori di vetro. Gottardi Vittorio, Paoletti Gianfranco), Ind. conserve, 1957, 32, № 4, 281—287 (итал.; рез. англ., нем., франц.).

Рассмотрены свойства стекла в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов. Отмечен рост произ-ва стеклянной тары в различных странах. Библ. 24 назв. Г. Н.

34343. **Алюминиевая фольга для упаковки. Блинд** (ALU-Haushaltfolie. Blind E.), Aluminium Suisse, 1957, 7, № 3, 116—119 (нем., франц.)

Применение алюминиевой фольги для упаковки пищевых продуктов в Швейцарии. В. Гурни

34344. **Контроль алюминиевой тары в пищевой промышленности. Капуано** (Il controllo dei contenitori d'alluminio nell'industria alimentare. Capuano Giuseppe), Ind. conserve, 1957, 32, № 4, 277—280 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассмотрены вопросы контроля алюминиевой тары с точки зрения ее коррозионных свойств, влияния материала тары на органолептич. свойства пищевых продуктов, герметичности и механич. свойств тары. Г. Н.

34345. **Оценка качества упаковки замороженных пищевых продуктов. Франклин** (How do your frozen food packs rate? Franklin E. W.), Canad. Packag., 1957, 10, № 10, 136—137 (англ.)

Испытана способность большого числа разных видов тары и оберток для замороженных пищевых продуктов сохранять влажность продуктов при —18° и относительной влажности воздуха 77%. Тару заполняли зеленым горошком, обертки испытывали, завертывая в них насыщен. водой и замороженную целлюлозную губку. Коробки из картона, парафинированного или покрытого пластиками, в течение 6 месяцев предохраняют продукт от потери > 1% влаги. Металлич., стеклянная и полиэтиленовая тара, а также тара из парафинированного картона с внутренним бумажным или полиэтиленовым пакетом в течение 54 недель препятствует потере заметных кол-в влаги. Бумага, плиофильм, целлофан, алюминиевая фольга, саран и другие оберточные материалы сохраняют влажность продуктов преимущественно в зависимости от свойств материала, а не от способа упаковки. А. Кононов

34346. **Эксплуатационные испытания изотермических вагонов для перевозки замороженных пищевых продуктов. Хайндс, Джонсон, Холдеман** (A performance test of refrigerated rail cars transporting frozen food. Hinds Russell H., Jr, Johnson Harold D., Haldeman Robert C.), Market. Res. Rept. U. S. Dept Agric., 1957, № 182, iv, 20 pp., ill.) (англ.)

Проведены опытные перевозки на дальнее расстояние (90 час. в пути) замороженной кукурузы в трех изотермич. вагонах различного типа, два из которых были оборудованы механич. холодильными установками с холодопроизводительностью 13 100 и 8060 *ккал/час* при т-ре внутри вагонов —17,8° и внешней 37,8°; третий вагон охлаждался смесью льда с солью при объеме льда 68 *т* в двух торцовых бункерах. Испытания показали, что для перевозки продуктов, требующих поддержания низких т-р, должны применяться вагоны, оборудованные механич. холодильными установками, в особенности в жаркую погоду. С. Светов

---

34347 К. **Пищевая ценность и химический состав консервов. Грживо В. С.**, М., Пищепромиздат, 1957, 207 стр., 7 р. 50 к.

34348 К. **Промышленные печи хлебопекарного и кондитерского производства (Учебник для технол. вузов пищ. пром-сти). Шумаев Ф. Г., Маклюков И. И.** М., Пищепромиздат, 1957, 354 стр., илл., 8 р. 90 к.

34349 К. **Химия и технология плодоягодных и овощных соков. Тресслер Дональд К., Мейнард Джослин А.** Перев. с англ. М., Пищепромиздат, 1957, 599 стр., илл., 37 р.

34350 К. **Рассольные сыры. Диланян З. Х., Волкова М. А.**, М., Пищепромиздат, 1957, 171 стр., илл., 6 р. 80 к.

---

34351 Д. **Определение количественных показателей технологического процесса и расчет выхода хлеба. Щербатенко В. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1957

---

34352 С. **Бобовые овощи. Горох огородный нелущеный** (Hülsenfrüchte. Speiseerbsen ungeschält). Стандарт ГДР TGL, 2977, 1956 (нем.)

---

34353 П. **Хранение зерновых продуктов. Льюис** (Storage of agricultural products. Lewis Fred F.). Пат. США 2768896, 30.10.56

Для сохранения зерновых продуктов от порчи в насыпи, непосредственно на грунте, предлагается создать снизу и на поверхности насыпи водонепроницаемую пленку обрызгиванием площадки грунта и насыпи безвредными термопластичными смолами (напр., одним полиэтиленом или с 5—10% полиизобутилена). А. Емельянов

34354 П. **Индикатор на оттаивание. Зопф** (Thaw indicator. Zopf George W.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2762711, 11.09.56

Для обнаружения оттаивания упакованного замороженного пищевого продукта предлагается индикатор (И), изменяющий цвет при соприкосновении с водой. Таким И является реактив, получаемый обработкой глины, способной к катионному обмену (главным образом бентонитовых глин) ароматич. аминами (напр., бензидином или толуидином) одними или с альдегидами (преимущественно с формальдегидом). Для показания оттаивания И помещают, напр., в находящуюся в соприкосновении с замороженным продуктом закрытую прозрачную капсюлю вместе со льдом. В таком же виде И может быть использован для указания на повышение т-ры замороженного продукта выше определенной точки, для чего в капсюлю вместе с И помещают замороженный р-р, имеющий т-ру плавления < 0°. Бесцветный (в сухом виде) И может быть нанесен на упаковку замороженного продукта в виде напечатанной, невидимой предупредительной надписи, проявляющейся в виде цветного текста при соприкосновении с водой. Пример. 20 *г* обработанного к-той бентонита, содержащего Ca, смешивают с 30 *мл* воды. К полученной густой суспензии добавляют 0,2 *г* (1%) бензидина, растворенного в 10 *мл* метилового спирта. Получают суспензию светло-голубого цвета; после добавления к ней 0,35 *мл* 36%-ного р-ра формальдегида суспензия приобретает зеленовато-синий цвет, достигающий максим. глубины через 15 мин. Полученную смесь после этого фильтруют и промывают 20 *мл* воды и 150 *мл* метилового спирта. Оставшаяся на фильтре масса после высушивания при 65° в течение 30 мин. приобретает светло-желтый цвет, переходящий в ярко-зеленый при смачивании водой. С. Светов

34355 П. **Смесь для сдобного теста. Перкинс, Гриннель** (Mélange pour pâte à croûte. Perkins, née Sibeets Eva L., Grinnel William E.). Франц. пат. 1118412, 6.06.56

Патентуется способ приготовления смеси для сдобного теста, состоящей из муки, сахара, жиров (растительных или животных), лецитина, яичных белков, дрожжей и к-ты. Тесто, приготовленное из смеси, обладает золотистой окраской, слоистостью, не увлажняется и не расслабляется. Оно может быть переработано при нормальной т-ре и в замороженном состоянии, хорошо формуется, давая при выпекании изделия хорошего качества. При ~5° смесь можно хранить

длительное время. Пример. Рецептуры смеси: пшеничной муки 30 ч., дрожжей 1/4 ч., соли 1/2 ч., сахара 1/2 ч., яичного сухого альбумина 1/8 ч., жиров 16 ч., лецитина соевого 1 ч., лимонной к-ты 1/4 ч., воды ~ 8 ч. М. Серебряков

**34356 П. Производство шоколадных изделий. Отаки.** Японск. пат. 2883, 17.04.56

В молоко или восстановленное сухое молоко вводят сахарный песок и глюкозу, какао, витаминизированный шоколад, пищевые жиры, эмульгаторы, добавляют воды, эмульгируют и сушкой распылением получают порошок. К порошку добавляют воду и, регулируя т-ру, формуют шоколад. Пример. Масло-какао 5 *кг*, твердое пищевое масло (т. пл. 36°) 20 *кг*, кокосовое масло 5 *кг* смешивают, нагревают до 70°, добавляют при перемешивании 10 *кг* какао, 1 *кг* лецитина и 1 *кг* моноглицерида стеариновой к-ты. Растворяют 60 *кг* сахарного песку, 0,5 *кг* соли и 10 *кг* сухого молока в 100 *л* воды, нагревают до 70°, помешивая, вливают в массу и эмульгируют. Эмульсию при 70° сушат распылением и получают шоколад в порошке (содержание воды 1,6%). 100 *кг* порошка помещают в бак, размешивают при 23°, добавляют 1 *л* воды и формуют под давл. 140 *атм*. А. Фрадкин

**34357 П. Производство консервированных плодово-ягодных начинок для пирогов. Ойлер** (Food product for fruit pie filling and method of canning same. Oyler James R.) [Knouse Foods Cooperative, Inc.]. Пат. США 2755190, 17.07.56

Патентуется способ произ-ва консервированных плодово-ягодных начинок из черешни, земляники, ежевики, малины, черники, яблок, персиков и др. Подготовленные плоды закладывают в банку и помещают в вакуум для удаления воздуха и газов из ткани плодов (разрежение 635—686 *мм*) и заливают сиропом, содержащим любой крахмал, но предпочтительно кукурузный. По выходе из вакуумной камеры банки с содержимым подвергают действию повышенного давления (1,05 *ати*) воздуха, азота, углекислого газа или любого инертного газа, что способствует проникновению сиропа и крахмала в поры плодов. Затем банки подвергают вакуум-укупорке (разрежение 15—25 *см*) и стерилизации при 88—98° в течение 7—12 мин. Варка начинки и клейстеризация крахмала осуществляются в процессе стерилизации. Крахмал может быть заменен другим загустителем: желатиной, агар-агаром, карбоксиметилцеллюлозой. Конц-ия и кол-во добавляемого в банку сиропа должны обеспечивать содержание сахара в готовой начинке ⩽50%. В зависимости от вида плодов оптимальное содержание сахара 20,7—25,5%, крахмала 2,3—3,8%, pH сиропа 3,4—3,7. Т. Сабурова

**34358 П. Извлечение антиокислителей из лжеапельсинов. Клоптон** (Extraction of antioxidant from osage orange fruit. Clopton John R.) [Texas Research Foundation]. Пат. США 2752314, 26.06.56

Мякоть лжеапельсинов сушат при 60—120° в вакууме или при атмосферном давлении, удаляя 95% первоначального содержания влаги, и измельчают в порошок. В качестве антиокислителя к пищевому продукту добавляют либо непосредственно полученный порошок, либо его вытяжку, либо остаток после удаления из вытяжки р-рителя. При получении вытяжки применяют любой р-ритель, растворяющий жиры: ацетон, эфир, диоксан, дипропиленгликоль, этанол, глицериды, жидкие растительные масла и другие, а также смеси разных р-рителей. Полученный препарат антиокислителя может быть очищен перекристаллизацией. Сухой порошок лжеапельсина добавляют к консервируемому продукту в кол-ве 0,1—1,5%, очищ. концентрат в кол-ве 0,01—0,1%, неочищ. концентрат в кол-ве 0,03—0,3%. Антиокислительные свойства препарата повышаются при одновременном добавлении: винной, пировиноградной, фосфорной, щавелевой, *l*-яблочной, фумаровой, лимонной, *d*-изоаскорбиновой и аскорбиновой к-т. Т. Сабурова

**34359 П. Производство пищевых продуктов, содержащих активные молочнокислые бактерии, сообщающих продукту приятный запах. Мисима.** Японск. пат. 9137, 15.12.55

Патентуется способ приготовления вкусного и питательного продукта из цельного или обезжиренного молока путем молочнокислого брожения. Продукт обладает ароматом, свойственным слабому спиртовому брожению, и запахом свежих фруктов. В цельное или обезжиренное молоко вносят молочные дрожжи, молочнокислые бактерии (напр., болгарскую палочку), добавляют сахар, желатинирующие в-ва (напр., метилцеллюлозу), плодовый сок, протертую плодовую мякоть или ломтики плодов (апельсин, земляника, персик, банан, яблоко, томаты, ананасы) и размешивают. Добавлением Ca-карбоната доводят pH продукта до 5,0—5,5 и еще добавляют цельное или обезжиренное молоко. Массу пастеризуют, охлаждают и вторично вносят в нее молочнокислые бактерии. Т-ра брожения 30—35°, время 12—24 часа. Пример. В 1 *кг* обезжиренного молока вносят 10 *г* закваски дрожжей, состоящей из молочных дрожжей и болгарской палочки, и оставляют при 30—35° на 12 час. При окончании брожения титруемая кислотность 1,6%, содержание спирта 0,4%. Затем добавляют 140 *г* сахара, 4,4 *г* метилцеллюлозы, 120 *г* конц. апельсинного сока и размешивают. В массу добавляют Ca-карбонат и доводят pH до 5,0—5,5, добавляют 120 *г* обезжиренного сухого молока, пастеризуют при 75°, быстро охлаждают, добавляют 40 *г* дрожжей, обеспечивающих питательную среду для болгарской палочки, разливают по небольшим сосудам и на 5 час. помещают в термостат с т-рой 37°. При титруемой кислотности 0,6—0,7% желеобразную массу переносят на хранение в холодное помещение. В. Гужавин

**34360 П. Способ консервирования готовых блюд из мяса с гарнирами в измельченном виде в консервной таре. Хеннинг** (Verfahren zur Konservierung von Hauptgerichten aus Fleisch und Beigaben in getrennten Schichten eines Konservierungsbehälters. Henning Wolfgang). Пат. ФРГ 956191, 17.01.57

Для обеспечения равномерности и одинаковой длительности прогрева, независимо от состава компонентов, патентуется способ консервирования готовых блюд из мяса с гарниром в измельченном виде, заключающийся в том, что сваренное, полусваренное или сырое мясо, рыбное филе или овощи с пряностями и зеленью плотно запрессовывают в консервную тару (напр., банки), чтобы верхние и боковые плоскости были гладкими, затем жидкими или полужидкими добавками наполняют свободное пространство тары, закатывают ее и продукт стерилизуют. А. Манербергер

**34361 П. Аппарат для сушки листового табака. Масуфути.** Японск. пат. 638, 31.01.56

Листовой табак помещают в сушильную камеру, снабженную форсункой, работающей на тяжелом жидком топливе. К двум соплам форсунки подведены обогревающие трубы, выходящие в сушильную камеру. С помощью клапана можно регулировать интенсивность пламени в обоих соплах и т-ру обогревающих труб и, следовательно, в разных секторах сушильной камеры. Даны 4 схемы. А. Фрадкин

**34362 П. Приготовление пищевого продукта или приправы для сои или соевого соуса. Фудзисава.** Японск. пат. 4442, 28.06.55

Тертый батат, или картофель, помещают в чистую воду, отжимают и удаляют твердые частицы. Отжатую

жидкость нагревают до 60° и добавляют диастатич. ферменты. Декантацией удаляют верхний слой жидкости, сгущают и смешивают с сульфатом аммония в холодном месте. Остальную жидкость хранят при низкой т-ре. К твердым частицам добавляют немного животных и растительных белков, сульфата и карбоната аммония, нитрита натрия, пропаривают и вносят соевые бактерии, картофельную и сенную палочку, добавляют дрожжи. В массу при помешивании и подаче воздуха вливают остаток жидкости и ее конц. верхний слой. Затем добавляют пшеничную муку, крахмал, и зернистую массу нагревают паром и сушат или отделяют часть дрожжевой культуры, а остальное нагревают и сбраживают с помощью ферментов. В эту массу вливают ранее отделенную часть дрожжевой культуры, добавляют опять пшеничную муку, крахмал и после брожения нагревают паром и сушат. Пример. 225 *кг* батотов смешивают с речным гравием, промывают и после удаления верхнего покрова протирают. Массу помещают в воду (216 *л*), отжимают и отделяют твердую массу от жидкости. Жидкость нагревают до 60°, добавляют 450 *г* солода в порошке и выдерживают при этой т-ре 5 час. Декантацией отделяют верхний слой жидкости (~324 *л*), а остаток (~14,4 *л*) охлаждают и хранят при низкой т-ре. Верхний слой жидкости концентрируют в выпарном аппарате и добавляют 750 *г* сульфата аммония. В твердую массу добавляют 1875 *г* рыбной муки, 9,5 *кг* порошка выжимок куколок шелкопряда, 3 *кг* пшеничных отрубей и 3 *кг* обезжиренных бобов, 937,5 *г* сульфата аммония, по 18,75 *г* хлорида аммония и нитрата натрия, хорошо перемешивают, закладывают на 3 часа в котел для паровой варки. Затем масса созревает в течение 6 час., после чего ее охлаждают до 45°, вносят в нее соевые бактерии, перемешивают и раскатывают тонким слоем (> 4 *см*), пласты кладут друг на друга и выдерживают при 43°. При повышении т-ры массы > 46° ее перемешивают и охлаждают. Массу оставляют на сутки при 46°, дробят и помещают в бак с мешалкой. Заливают в бак 9 *л* болтушки из пшеничной муки с сахаром, добавляют дрожжи и жидкость, хранившуюся на холоде при помешивании и пропускании сжатого воздуха, каждые 15 мин. вливают по 150 *г* конц. р-ра (верхнего слоя) и в течение 85 час. осуществляют брожение. Отделяют 10% перебродившей массы, а оставшуюся часть нагревают до 60°, активизируют трипсин и в течение 6 час. при 60° переводят белки в растворимое соединение. Массу охлаждают до 30° и добавляют 10% отделенной ранее перебродившей массы и по 45 *кг* перво- и второсортной пшеничной муки. Массу раскатывают в пласты, формуют в зерна, помещают на металлич. сетку в котел для паровой варки. Зерна разбухают и становятся пористыми, их охлаждают и сушат на воздухе.

В. Гужавин

**34363 П. Добавки к пище и способ их приготовления. Баш, Росс** (Food supplements and process of preparing the same. Bash Irwin Jerome, Ross Charles). Пат. США 2764485, 25.09.56

Способ приготовления добавок для пополнения недостающих витаминов и минер. в-в в пище состоит в том, что эти в-ва в необходимом составе и определенных соотношениях вносят в насыщ. р-р поваренной соли при т-ре, не вызывающей разрушения витаминов (напр., 54,4—60°). Полученную смесь впрыскивают в стерильный сосуд из материала, не реагирующего со смесью, под давлением для обеспечения однородного смешения компонентов, после чего р-р высушивают и полученный осадок измельчают. Полученный продукт из сложных по составу частиц, не расслаивающихся на составные части при стоянии и встряхивании, добавляют в требуемых кол-вах к пище как обычную поваренную соль. Примерное соотношение компонентов (в *мг*): поваренной соли 30 000, витаминов: $B_1$ 100, $B_2$ 40, $B_6$ 4, $B_{12}$ 24, C 250, ниацина 200, фолиевой к-ты 12, Ca пантотената 40, P (фосфат Ca) 528, Co 0,1, Cu 0,2, Mg 2,0, K 0,05, Zn 1,5, хлорофилла 480.

С. Светов

---

**См. также раздел** *Техническая биохимия* (Выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Рост мясоконсервного произ-ва 31315. Описание мясокомбината 31316. Пищекомбинат им. Микояна 31317. Способы очистки сточных вод: мясокомбинатов 32958; боен 32959; молочных з-дов 32960. Белки куриного яйца и молока 11912Бх. Порча желтка куриных яиц 11941Бх. Влияние различных ионов на сукциноксидазу говядины 12034Бх. Аскорбиновая к-та: в плодах стелющихся яблонь 12406Бх; в молоке холмогорских коров 13015Бх; дегидразы томатов 12408Бх. Пищевая ценность: кофе 12988Бх; фруктовых соков 12989Бх

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

**34364. Успехи в области пластмасс в 1956 г. Адамс** (Materials and engineering performance evaluation in 1956. Adams C. H.), Plastics Technol., 1957, 3, № 5, 383—384, 391—392 (англ.)

Отмечено, что начат выпуск кристаллич. термопластич. полимеров формальдегида «Delrin» уд. в. 1,4, с высокими технич. свойствами [предел прочности на разрыв 700 *кГ/см*², теплостойкость (давл. 18,5 *кГ/см*²) 100°]: выпущен в Италии полипропилен (I) (более теплостоек, чем полиэтилен низкого давления), перерабатываемый в изделия методами литья под давлением и непрерывного выдавливания; в перспективе учитывается также использование I для произ-ва волокна. Все большее развитие получает простой полиэфир на основе пентаэритрита «пентон» (II), содержащий 45% Cl и обладающий высокой размерной стабильностью и термостойкостью, хорошей хим. стойкостью и низким водопоглощением. II применяют для изготовления деталей водомеров, вентилей, моторов, а также волокна и упаковочных пленок. Значительный интерес представляют новые термопласты — поликарбонаты, имеющие высокую теплостойкость, прочность и прозрачность. С 1957 г. пром-сть выпускает полиметилстирол, с теплостойкостью, большей чем у полистирола.

Л. Песин

**34365. Статистические таблицы и диаграммы производства пластмасс в Японии в 1956 г., Пурасутиккусу,** Japan Plast., 1957, 8, № 7, 1—42 (японск.)

**34366. Пластмассы и нормализация. Людвик, Новак** (Plastické hmoty a normalisace. Ludvík F., Novák J.), Normalisace, 1957, 6, № 6, 136—137 (чешск.)

Приведена разработанная в Чехословакии 21 нормаль по пластмассам, преимущественно термореактивным.

Л. Песин

**34367. Пластмассы и их применение в строительной технике. Роджерс** (Evaluating plastics for building applications. Rogers Tyler S.), Publ. Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council, 1955, № 337, 21—24. Discuss., 25—27 (англ.)

Рассмотрены методы переработки различных типов пластмасс в изделия и целесообразность применения их в строительной практике. Л. Песин

**34368. Перспективы применения пластмасс в строительстве. Бьоркстен** (The future of plastics in building. Bjorksten Johan A.), Publ. Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council, 1955, № 337, 107—110. Discuss., 111—124 (англ.)

Одним из наиболее перспективных конструкционных материалов для строительства является стеклопластик (СП), на основе хлорполиэфирной смолы, обладающий высокой жаростойкостью и большой механич. прочностью при относительно малом уд. весе (балки из СП — в 4 раза легче железных той же прочности). Широкое применение в строительстве могут найти сотовые структуры (облегченные конструкции), полиизоцианатные пенопласты (звуко- и теплоизоляция), слоистые декоративные меламиновые пластики (отделка помещений), акриловые и стекловиниловые пластики (кровельные материалы) и др. Отмечено, что массовому применению пластмасс в строительстве препятствует их относительно высокая стоимость. Приведено обсуждение и дискуссия. Л. Песин

**34369. Застекление и внутреннее освещение. Пирсон** (Glazing and interior illumination. Pierson Orville L.), Publ. Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council, 1955, № 337, 34—43. Discuss., 44—45 (англ.)

Обзор оптич. и физ.-мех. свойств листовых акрилатов, изделий из акриловых прессматериалов, стеклопластиков на основе полиэфирных смол и виниловых пластмасс. Описаны осветительные конструкции из них. Л. Песин

**34370. Смеси полимеров. Миноура,** Кобунси, 1957, 6, № 64, 327—332 (японск.)

Обзор. Библ. 41 назв.

**34371. Применение жирных кислот в промышленности пластмасс. Пасдуэ** (Les applications des acides gras dans l'industrie des matières plastiques. Passedouet H.), Rev. franç. corps gras., 1956, 3, № 8—9, 587—593 (франц.)

Дан обзор применения к-т в произ-ве пластификаторов для поливинилхлорида, в произ-ве полиамидов, в качестве стабилизаторов для поливинилхлорида (стеаратов и лауратов Ca, Pb, Cd и Ba), а также эпоксидированных масел, Sn-органич. соединений и др. Отмечено, что в перспективе возможно применение винилстеарата для сополимеризации с винилхлоридом. Приведены свойства поливинилхлоридного пластиката, изготовленного с 9 пластификаторами, взятыми в кол-вах 43 и 66,5% к поливинилхлориду. Л. Песин

**34372. Вопросы однородности при двойном растяжении пластмассовых пленок. Джулио** (Il problema dell'uniformità nello stiro doppio di pellicole plastiche. Giulio E. di), Materie plast., 1957, 23, № 5, 351—354 (итал.)

Рассмотрены типичные кривые растяжения высокополимеров, устройства для растяжения и принципы растяжения пленок термопластов в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. Л. Песин

**34373. Уравнение ползучести под действием растягивающих сил для трех термопластичных материалов без наполнителей. Финдли, Кхосла** (An equation for tension creep of three unfilled thermoplastics. Findley W. N., Khosla Gautam), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 12, 20—25 (англ.)

Приведены результаты испытаний полиэтилена, политрифторхлорэтилена (Kel-F) и поливинилхлорида (Geon 404) на ползучесть под действием растягивающих сил. Наблюдавшиеся деформации сравнены с теоретическими, вытекающими из ур-ния ползучести: $\varepsilon = \varepsilon_0' \cdot \sin h \times (\sigma \cdot \sigma_e^{-}) + m' \cdot t^n \cdot \sin h (\sigma \cdot \sigma_m^{-1})$, где $\sigma$ — напряжение при растяжении образца за время $t$, $\varepsilon$ — полная деформация образца за это время $t$ и $n$, $\varepsilon_0'$, $\sigma_e$, $m'$, $\sigma_m$ — константы. Деформация складывается из двух частей: не зависимой от времени или мгновенной (первое выражение правой части ур-ния) и зависимой от времени (второе выражение правой части ур-ния). Эксперименты показывают хорошее соответствие с теорией, выраженной уравнением. Е. Хургин

**34374. О прочности на удар стеклопластиков на основе полиэфирной смолы при высоких и низких температурах. Судзуки** (On the impact value of polyester resin mixed with glass fibre in high and low temperature. Suzuki Shin-ichi), J. Mech. Lab. Japan., 1956, 2, № 1, 38—39 (англ.)

Для выявления возможности применения стеклопластиков (СП) на основе полиэфирной смолы для несущих конструкций в самолетостроении исследовали прочность СП на удар в зависимости от т-ры. Приведены ф-лы расчета прочности на удар и расчеты времени, необходимого для выдерживания образцов при данной т-ре. По последней ф-ле может быть также вычислено изменение т-ры образца в течение промежутка времени между выемкой его из печи и разрушением. Данные, полученные при испытаниях (от —80 до +100°), очень хорошо согласуются с вычисленными. Прочность на удар имеет миним. значение при ~20°. С. Иофе

**34375. Получение пустотелых изделий из термопластов. Кениг** (Die Herstellung von Hohlkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen. König Helmut), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, 10, № 12, 483—486 (нем.)

Методы изготовления пустотелых изделий, труб и др. из поливинилхлоридного пластиката, жесткого поливинилхлоридного материала, полиэтилена и полистирола. Л. Песин

**34376. «Моплен» — новый пластический материал. Ломбардо** (Il moplen l'ultimo nato della grande famiglia delle materie plastiche. Lombardo G.), Materie plast., 1957, 23, № 6, 409—414 (итал.)

Описаны технич. свойства «моплена» (изотактич. полипропилена), выпускаемого фирмой Montecatini в Италии, и изделия из «моплена», экспонированные на миланской ярмарке в 1957 г. Л. Песин

**34377. Экспозиция «моплен» в павильоне Монтекатини. Поццо, Компостелла** (Il salone moplen nel padiglione della Montecatini. Pozzo R., Compostella S.), Materie plast., 1957, 23, № 6, 425—434 (итал.)

Приведена технич. характеристика «моплена» (I), а также дано описание экспозиции изделий из I на 25-й ярмарке в Милане. Отмечено, что стаканы из I выдерживают без деформации 160° в течение 1 часа (стаканы из полиэтилена низкого давления в этих условиях сильно деформируют). Л. Песин

**34378. Технические свойства «моплена». Баллабио** (Moplen caratteristiche tecniche. Ballabio G.), Materie plast., 1957, 23, № 6, 415—419 (итал.)

По своим технич. свойствам «моплен» (I) превосходит многие другие термопласты, в том числе полиэтилен низкого давления (II). Уд. вес, т-ра плавления, предел прочности на разрыв (*кГ/см²*), удлинение при разрыве (%), модуль упругости при изгибе (*кГ/см²*) у I и II соответственно следующие: 0,90; 0,94—0,96; 164—168°; 132—138°; 330—360; 280—300; 400—800; 700; 8000—10 000; 4000—7000. I выпускается двух типов М/1 (мол. в. 80 000), применяемый для изготовления пленок, и М/2 (мол. в. 150 000), рекомендуемый для

переработки в изделия методами литья под давлением и непрерывного выдавливания. Л. Песин

34379. **Новый олефиновый полимер — полибутен. Марк, Орр** (Newest olefin polymer-polybutene. Mark Dewey, Orr Allen R.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 12, 185—186 (англ.)

Полибутен — жидкий полимер с мол. в. 660—1520, полученный полимеризацией олефиновых фракций $C_3$—$C_5$ в присутствии $AlCl_3$ и газообразного HCl. Полибутен применяют в качестве герметиков, клеев, для произ-ва липких лент и т. п. Л. Песин

34380. **Успехи в области производства и применения полистирола. Крабтри** (The success story of polystyrene. Crabtree D. R.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 6, 527—528 (англ.)

Показан рост сбыта полистирола в Англии и США за период 1950—1956 гг. и приведена характеристика современных промышленных марок полимеров и сополимеров стирола, применяемых для переработки методами литья под давлением, непрерывного выдавливания и вакуум-формования. Л. Песин

34381. **Политетрафторэтилен — свойства и применение. Якобсон** (PTFE utomordentliga material med «plastiskt minne». Jacobson C. H.), Plastvärlden, 1956, 6, № 10-11, 352, 355—356, 359 (шведск.)

Обзор. В. П.

34382. **Проницаемость политрифторхлорэтиленовых пленок для азотной кислоты. Гарнер, Эллис, Гилл** (Permeation of polychlorotrifluoroethylene films by nitric acid. Garner F. H., Ellis S. R. M., Gill J. C.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 9, 407—412 (англ.)

Кристаллические политрифторхлорэтиленовые пленки (ПП) проницаемы для $HNO_3$ через образующиеся нерегулярно расположенные микро- и видимые трещины; эти трещины были обнаружены с помощью индикаторной бумаги и микроскопич. исследования. При этом ИК-спектрография не выявила наличия продуктов хим. деструкции взаимодействием $HNO_3$ и полимера. При действии конц. $HNO_3$ на аморфные ПП образуются только микротрещины, через которые $HNO_3$ не проходит. Л. Песин

34383. **Применение пластмасс в качестве гидроизоляционного материала. Дик** (Polyplasta als Dichtungsmittel im Wasserbau. Dyck Siegfried), Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 1956, 6, № 7, 219—226 (нем.)

Рассмотрены свойства и применение в гидротехнич. строительстве пленок поливинилхлоридного пластиката. В. Пахомов

34384. **Явление диффузии в прокладках из термопластов, применяемых в строительном деле. Лувский, Цёнфель** (Diffusionserscheinungen an Bauwerksdichtungen aus Thermoplasten. Lufsky Karl, Zöpfel Manfred), Bauplanung und Bautechnik, 1957, 11, № 6, 261—265 (нем.)

Сравнивали водопоглощаемость и диффузию в прокладках (П) из различных сортов поливинилхлорида (ПВХ), полиизобутилена (оппанола ВА) и битуминизированных П на основе различных марок битума. Описана методика определения коэф. диффузии П и рассмотрены процессы миграции и выщелачивания пластификаторов (ПЛ). Результаты измерений коэф. диффузии и кол-ва продиффундировавшей воды показали, что кол-ва диффундировавшей воды очень незначительны, поэтому воздействие воды на ПВХ может приводить лишь к выщелачиванию ПЛ. Из сравнения П было установлено, что трехслойные П, битуминизированные битумом В 25 и В 45, по водостойкости равны П из оппанола ВА и ПВХ пластиката повышенного качества на основе суспензионного ПВХ с пониженным содержанием ПЛ и все они превосходят П из ПВХ ТМ-35 (эмульсионного ПВХ с 35% смеси ПЛ: трикрезилфосфата и мезамола) и ПВХ ТМ-40 (то же с 40% ПЛ) примерно в 10 раз. С. Шишкин

34385. **Гранулированный поливинилхлоридный материал без пластификатора. Вик, Кениг** (Weichmacherfreies Polyvinyl-Granulat. Wick G., König H.), Kunststoffe, 1956, 46, № 11, 533—537 (нем.; рез. англ., франц.)

Промышленность выпускает гранулят (Г) специализированных марок: для изготовления труб и профильных изделий (K-Wert 70); для переработки в изделия методом литья под давлением (K-Wert 60); для получения пленок, бутылей и др. методом выдувания (K-Wert 60) и для изготовления питьевой «соломки» (K-Wert 58—62). Г получают гранулированием эмульсионного поливинилхлорида (с зернами $< 1\ \mu$) на многочервячном прессе и суспензионного поливинилхлорида (с зернами размером до 150 $\mu$) на простом червячном прессе, из легированной стали. Г имеют чечевицеобразную форму, размерами 1—2 *мм*. Л. П.

34386. **Новый способ смешения и изготовления композиций. Пильц** (Ein neues Verfahren zum Mischen und Compoundieren von Kunststoffen in einem Arbeitsgang. Pilz Peter), Kunststoffe, 1957, 47, № 2, 64—68 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан аппарат для изготовления композиций из порошков и гранул в одну технологич. операцию, работающий на принципе использования эффекта перемешивания в кипящем слое. Аппарат рекомендуется применять для смешения компонентов поливинилхлоридных композиций и их желатинизации, а также окрашивания и стабилизации порошкообразного полиэтилена. Л. Песин

34387. **Вопросы пластификации виниловых смол. Уортман, Фриселл** (Plasticizer problems in vinyl resin studies. Wartman L. H., Frissell W. J.), Plastics Technol., 1956, 2, № 9, 583—588, 590 (англ.)

Показаны совместимость наиболее употребительных пластификаторов (П) с поливинилхлоридом и потери веса в поливинилхлоридном пластикате за счет испарения П, вымывания их горючими и маслами и при сухом трении. Л. Песин

34388. **К пластификации поливинилхлорида. Лёйкс** (Zur Weichmachung von Polyvinylchlorid. Leuchs Ottmar), Kunststoffe, 1956, 46, № 12, 547—554 нем.; рез. англ., франц., исп.)

Вводимые в поливинилхлорид (I) пластификаторы (П) уменьшают межмолекулярные силы (МС) и тем самым повышают морозостойкость (М) материала. Для выяснения влияния отдельных П на МС рассмотрены виды МС и их природа, МС, действующие в I и П, строение I и строение различных П, возможные типы П, их строение и влияние на МС. Дано объяснение механизма пластификации I П различных типов. Количеств. соотношение между полярными и неполярными группами в молекуле П обусловливает его совмещаемость с I. В зависимости от наличия групп, способных поляризоваться и неспособных, получен П двух противоположных типов: 1-й тип П, содержащий полярные и алифатич. группы (триоктилфосфат), трудно совмещается с I и сильно повышает М; 2-й тип — полярно-ароматич. строения (трикрезилфосфат), хорошо желируется с I и в меньшей степени улучшает М. Наиболее распространенные П представляют в большинстве случаев переходные типы между этими двумя. На основании рассмотренных предпосылок могут быть сделаны предположения о внутренней пластификации полимеров и о морозостойких П. С. Шишкин

34389. **Выступание стабилизаторов при каландрировании поливинилхлоридных пластиков. Хансен,**

**Деннис** (Vinyl stabilizers and calender roll build-up. Hansen F. R., Dennis S. F.), Rubber Age, 1955, **76**, № 5, 715—716 (англ.)

При произ-ве поливинилхлоридного пластиката (П), содержащего Ba—Cd-лаурат в качестве стабилизатора (С) и $TiO_2$ как пигмент, иногда появляются на поверхности каландровых валков отложения (О), в результате которых на П образуются пятна, разводы и слипшиеся участки. Исследования показали, что О на каландре состоят в основном из С и зависят от 2 факторов: несовместимости С с пигментами и состояния металлич. поверхности, с которой соприкасается композиция. При этом установлено, что с изменением органич. радикала С и еще в большей степени катиона С можно улучшить совместимость С с композицией. Установлено также, что О можно устранить: частичной заменой Ba на менее электроположительный катион; низким соотношением Ba и Cd; добавкой Zn. В том же направлении действуют смазки кислого характера и органофосфаты, образующие пленку на металлич. поверхности валков и этим предотвращающие отложение С. Уменьшению О способствует также введение в композицию наполнителя ($Al_2O_3$), абсорбирующего С и не позволяющего С выступать на поверхности. Более высокие т-ры каландрирования усиливают процесс О. Л. Песин

34390. **Трубы из жесткого поливинилхлоридного пластика. Сорт, размеры, качество, испытании, обработка, монтаж. Кёлер** (Polyvinylchlorid — Plastikrohre. Lieferarten Dimensionen, Eigenschaften, Prüfung, Bearbeitung, Verbindung und Verlegung. Köhler W.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, **8**, № 6, 324—329 (нем.; рез. англ., франц.)

Трубы из жесткого поливинилхлоридного пластика «Supradur FG», выпускаемые в ФРГ с наружным диам. 10—90 *мм* и длиной до 6 *м*, рассчитаны на рабочее давление до 10 *ат*. Л. Песин

34391. **Применение эмульсий из акриловых смол. Огата**, Дзюси како, Resin Finish. and Applic, 1957, **6**, № 7, 359—356, 360 (японск.)

Обзор. Библ. 44 назв.

34392. **Акриловые мономеры. Их химия и области применения. Ридл** (Acrylic monomers... Their chemistry and applications. Riddle E. H.), Chem. in Canada, 1957, **9**, № 5, 49—54 (англ.)

Рассмотрены методы синтеза метакриловых и акриловых эфиров и преимущества метода получения метил- и этилакрилатов взаимодействием $HC{\equiv}CH$, CO и соответствующего спирта. Отмечено, что для промышленного произ-ва высокополимеров применяют метил-, этил-, бутил- и 2-этилгексилакрилаты и метил-, этил-, бутил-, гексил-, децилоксил-, лаурил- и стеарилметакрилаты. Рассмотрена связь между хим. составом мономеров и свойствами получаемых из них полимеров (липкость, твердость, прочность на разрыв, удлинение, водопоглощаемость, т-ра хрупкости, растворимость в органич. р-рителях). Описаны свойства и области применения полиакрилатов и полиметакрилатов, полученных полимеризацией блочной, суспензионной, в р-ре и в эмульсии. Особое внимание уделено полиакрилатам, полученным методом суспензионной полимеризации, и их применению для изготовления эмульсионных красок. С. Шишкин

34393. **Применение пластмасс для изготовления стройматериалов. Фридрих** (Kunststoffe in Mineralstoffen. Friedrich K.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 13, 379—380 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано применение поливинилацетатных эмульсий (эмульгатор — поливиниловый спирт) в изготовлении и ремонте бетонных сооружений, в частности дорожных покрытий, изготовлении кафельных плит (наполнитель асбест) и др. Отмечено, что при этом свойства стройматериалов существенно улучшаются, но стоимость их заметно растет: так при применении 10—12 ч. поливинилацетата на 100 ч. цемента цена материала примерно удваивается. Л. Песин

34394. **Критические температуры, развивающиеся в полиэфирных смолах при отверждении их различными перекисями. Цивинский** (Critical temperatures of a series of peroxides in polyester resins. Cywinski J. W.), Brit. Plast., 1956, **29**, № 10, 377—378 (англ.)

Приведены кривые экзотермич. т-р, развивающихся в полиэфирных смолах в присутствии 12 различных перекисных соединений. Из полученных кривых определено миним. время желатинизации и миним. время отверждения смолы. Отмечено, что в присутствии перекиси циклогексанола миним. время желатинизации 3,2 мин., миним. время отверждения — 7,2 мин. Л. Песин

34395. **Свойства и промышленное применение смол, изготовленных из *Anacardium Occidentale*. Отс** (The properties and industrial applications of cashew resins. Oates A. E.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 378, 323—326 (англ.)

Жидкость скорлупы (ЖС) семян *Anacardium Occidentale* содержит 10% кардола и 90% анакардовой к-ты, способных как к р-циям полимеризации за счет двойных связей, так и к поликонденсации с формальдегидом. Полученные анакардовоформальдегидные смолы (каучукоподобные полимеры) обладают высокой щелочестойкостью; из них готовят химстойкие замазки, противостоящие действию 30%-ной $HNO_3$ при 20° и 10%-ной $HNO_3$ при 50°, а также массы для тормозных колодок. При сополиконденсации ЖС с фенолом и формальдегидом получают смолы, применяемые для произ-ва высококачественных слоистых пластиков, для усиления резин и для лаков горячей сушки. Модифицированные маслами крезольно-ЖС-формальдегидные смолы являются весьма эффективными пластификаторами для мочевинных и меламиновых смол. Л. Песин

34396. **Модифицированные полиамидные смолы. Суонн** (Modified polyamide resins. Swann G.), Plastics Inst. Trans and J., 1957, **25**, № 59, 56—68 (англ.)

Обзор свойств и применения низкомолекулярных полиамидов (мол. в. 2000—4000). Библ. 12 назв. Л. Песин

34397. **Силиконы, их свойства и области применения. Снек** (Silikonien ominaisuudet ja käyttöalat. Sneck Tenho), Tehostaja, 1957, **15**, № 7, 22—23, 25—26, 28, 31—33 (финск.)

34398. **Окрашивание поливинилхлоридных пластиков. Фулон** (Einfärbung von PVC. Foulon A.), Maschinenmarkt, 1957, **63**, № 44, 10—11 (нем.)

Для окрашивания поливинилхлорида в синий и зеленый цвета рекомендовано применять так называемые поливинилхлоридные пигменты HG, выпускаемые в виде паст, затертых на пластификаторах, для окрашивания мягких материалов и в виде гранул — для окраски жестких пластиков. Пигменты HG легко и равномерно распределяются в поливинилхлоридных композициях и отличаются чистотой тона. Л. Песин

34399. **Важность жесткости форм в инжекционном формовании. Фаррис, Микс** (Improtance of mold rigidity in injection molding. Farris R. N., Meeks P. J.), Plastics Technol., 1957, **3**, № 5, 371—375, 382 (англ.)

При литье деталей больших размеров (Р) или с тонкими стенками необходимо применять формы (Ф) с максим. жесткостью. Изменение Ф и Р отлитых деталей может происходить вследствие изгиба частей Ф

под большим давлением, а также из-за возможного искажения Р Ф в процессе ее изготовления. Для тонких изделий типа сосуда имеет большое значение обеспечение правильного расположения пуансона по отношению к матрице. Разобран метод проверки толщины детали и определения отклонений Р из-за смещения и изгиба пуансона. Правильный выбор сталей с соответствующей способностью закаливаться и применение надлежащей техники закалки необходимо для обеспечения достаточно высокой прочности для предотвращения раздавливания частей Ф. Изменение Р Ф часто вызывается неправильной или незаконченной тепловой обработкой для удаления напряжений в металле. В. Лапшин

34400. **Смолы для армированных стеклопластиков. Шлибен** (Resins for reinforced plastics. Schlieben Ernest), Prod. Engng, 1956, 27, № 5, 198—203 (англ.)

В настоящее время применяют более 200 смол для произ-ва армированных стеклопластиков (АСП) и, кроме того, разрабатывают новые виды смол со специфич. требованиями (для конструкционных деталей самолетов, строительных панелей, кровельных материалов, текстильных бобин и др.). Приведены характеристики основных видов смол, применяемых для изготовления АСП, условия, которым должны удовлетворять смолы, и основные особенности технологии формования АСП в зависимости от предъявляемых к ним требований и характера применяемых смол. С. Иофе

34401. **Основы механизма армирования стеклопластиков. Аутуотер** (The fundamental mechanics of reinforced plastics. Outwater J. O., Jr), Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № A-201, 11 pp., ill. (англ.)

На основе математич. анализа и критич. исследования механизма взаимодействия между смолой и армирующим материалом показано, что зависимость свойств армированных стеклопластиков (АСП) от адгезии между стекловолокном и смолой не дает полного объяснения механизма армирования стеклопластиков. Приведен ряд ур-ний, дающих зависимость между важнейшими механич. характеристиками АСП: усадкой смолы при отверждении, модулем упругости стекла, смолы и математич. модели АСП, пределом прочности смолы на растяжение, средним расстоянием между волокнами, диаметром волокна, давлением смолы на волокно при усадке; первоначальной адгезией смолы к волокну, коэф. трения между смолой и волокном, прочностью образца АСП на растяжение, модулем сдвига и коэф. Пуассона смолы и др. Установлено, что при усадке смолы в процессе ее полимеризации создается нормальное к волокнам, достаточно большое давление между ними и смолой, а развивающаяся при этом сила трения может обеспечить полное нагружение волокна; математически доказано, что первоначальная адгезия играет сравнительно небольшую роль в механизме армирования, а решающее значение имеет механизм, основанный на силах нормального давления и трения; это согласуется с эксперим. данными и позволяет предвидеть некоторые аномалии, наблюдаемые у АСП. С. Иофе

34402. **Влияние техники формования на длительную теплостойкость слоистых фенопластов. Флинт** (Effect of molding technique on the long-time heat resistance of phenolic laminates. Flynt J. D.), Plastics Technol., 1956, 2, № 9, 577—582, 597 (англ.)

В связи с повышенными требованиями, предъявляемыми в последнее время авиацией к армированным пластикам (АП) и с разработкой новых модифицированных фенольных смол, наряду с новыми аппретурами для стекловолокна и улучшенными армирующими материалами, удовлетворяющими в значительной степени этим требованиям, снова повысился интерес к фенопластам. Особое внимание уделяется различным способам формования (с применением резиновых мешков, прессование при высокой т-ре и прессование при низком давлении) армированных фенопластов, от которых зависят механич. свойства (в особенности, модуль упругости), длительная теплостойкость (не менее 200 час.) и гладкие, в аэродинамич. отношении, поверхности деталей из АП. Приведены данные, характеризующие влияние т-ры и времени на свойства фенольных стеклопластиков. Даны сравнительные физ.-мех. характеристики фенопластов с асбестовым наполнителем, запрессованных при высоких и низких давлениях. С. Иофе

34403. **Долговечность армированных стеклопластиков. Хаген** (Dauerfestigkeit glasfaserverstärkter Kunststoffe. Hogen Harro), Kunststoffe, 1957, 47, № 7, 359—368 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор работ 1950—1957 гг. по исследованию механич. характеристик армированных стеклопластиков (АСП) при длительном статич. и динамич. нагружении, а также при периодич. приложении нагрузки. Особое внимание уделено явлениям механич. усталости АСП по сравнению с металлами. Приведены таблицы и графики, иллюстрирующие основные механич. характеристики АСП. Библ. 70 назв. С. Иофе

34404. **Усталость и крип слоистых пластиков. Томпсон** (The fatigue and creep properties of plastic laminate. Thompson A. W.), Reinforced Plast., 1957, 1, № 11, 4—9 (англ.)

Пригодность слоистых пластиков для конструктивных целей может определяться испытанием их на усталость в течение 10 млн. циклов при нагрузке, не превышающей $^1/_5$ от максим. прочности на растяжение, при условии, что пластик не растрескивается от первоначального приложения нагрузки. Пластик должен выдерживать нагрузку в $^2/_3$ от максим. величины в течение 6 недель, не показывая крипа. Сравнительные усталостные испытания эпоксидных и полиэфирных стеклопластиков (СП), стали и легких сплавов показали, что наивысшей уд. усталостной прочностью (прочность/уд. вес) обладают эпоксидные СП, затем идет сталь, далее полиэфирные СП и, наконец, легкие сплавы. Падение исходной уд. прочности составляет при этом для стали 25%, для пластиков на эпоксидной и полиэфирной смолах соответственно 50—60% и 70—75%, а для легких сплавов алюминия и титана, имеющих наивысшие исходные уд. прочности, оно достигает 80—90%. При испытании на крип в течение 1000 час. полиэфирные СП сохранили 70% первоначальной прочности. Л. Петрова

34405. **Влияние долговременного нагружения на свойства слоистых стеклопластиков. Боллер** (Effect of long-term loading on glass fiber-reinforced plastic laminates. Boller K. H.), Plastics Technol., 1956, 2, № 12, 808—818, 820 (англ.)

В целях установления степени понижения прочности при длительном нагружении, по сравнению с предельной прочностью при кратковременном нагружении, описаны результаты первого года испытаний армированных слоистых стеклопластиков (АСС). Эти данные имеют большое значение для судостроения при постройке из АСС корпусов судов, палуб, перекрытий, трубопроводов и резервуаров, работающих под давлением. Основная цель исследования — получить данные напряжения — прочности на растяжение, изгиб и сдвиг для типовых АСС за 5 лет. В результате испытания 4 типов АСС [3 типа изготовлены на основе полиэфирной смолы Selectron 5003 (2 — со стеклотканью и 1 со стекломатами), 1 тип на основе эпоксидной смолы Epon 828 со стеклянной тканью]

в течение 10 000 час. при 23° и 50% относительной влажности и при 23° в воде, установлено: разрушающие напряжения уменьшаются со временем; разрушающие напряжения уменьшаются в воде с большой скоростью, чем в воздухе; деформации при растяжении подчиняются ур-нию: $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + t^n)$, где $\varepsilon$ — полная деформация материала при постоянном напряжении, $\varepsilon_0$ — начальная деформация, $t$ — время в часах, $n$ — степень, не имеющая размерности. Более точные ур-ния могут быть выведены после получения окончательных данных в течение всего намеченного периода испытаний. С. Иофе

**34406. Новые виды армированных асбопластиков и их перспективы.** Лирмаут (New developments and potentialities in asbestos reinforced plastics. Learmouth G. S.), Reinforced Plast., 1957, **1**, № 9, 10—15 (англ.)

Приведены сравнительные свойства волокон (стеклянных, асбестовых, α-целлюлозы и найлона) и армированных пластиков, полученных на основе различных видов асбестовых и стекловолокнистых материалов. Сопоставление этих свойств показывает, что асбестовое волокно (АВ) обладает более высоким модулем Юнга и большей гибкостью, чем стекловолокно, а асбопластик (АП) Durestos (D) дает такую же прочность, как стеклопластик (СП) из стеклоткани сатинового переплетения. D и Pyrotex (P) сохраняют $\gtrsim$ 50% первоначальной прочности и модуля упругости при 260° в течение 200 час.; имеются сведения, что в США получены СП, выдерживающие 370° в течение 200 час. Для получения хороших показателей с теплостойкими фенольными смолами давление при отверждении армированных пластиков должно быть $\sim$ 14 *кГ/см²*, при условии предварительного отверждения пропитанного материала (при 88—93°); затем отверждение происходит при 127° в течение 30 мин. для толщины стенок 3,4 *мм*; окончательное отверждение продолжается 24 часа при 121, 149 и 177°. Композиции с коротким АВ могут быть получены в виде формовочных паст и суспензий на основе фенольных, эпоксидных и полиэфирных смол. Изготовлены образцы D и P на основе этих смол и приведены показатели полученных АП. Получены армированные пластики путем сочетания асбестовых материалов со стекловолокнистыми. Указаны способы (формирование без давления, намотка из листа, формование в резиновых мешках, спиральная намотка, прессование) изготовления труб из D и P. С. Иофе

**34407. Изменение веса и линейных размеров испытательных брусков из аминопластов.** Гвиннер (Gewichts- und Längenänderungen von Prüfstäben aus Aminoplasten. Gwinner E.), Kunststoffe, 1956, **46**, № 10, 467—471 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Показано на графиках изменение линейных размеров и веса стандартных брусков из прессматериалов (ПМ) состава: фенольная смола + древесная мука (ДМ), мочевинная смола (I) + коротковолокнистая целлюлоза; I + ДМ; меламиновая смола (II) + ДМ; II + ДМ + асбест; II + обрезки стеклоткани; после различных обработок в течение 200 час. (выдержка в воде; прогрев при 30, 60, 80, 130 и 180°) с последующей выдержкой в комнатных условиях 2 года. Найдено, что наименьшие изменения претерпели бруски из ПМ на основе фенольной смолы, несколько большие — II и наибольшие — I; из наполнителей наибольшую стабильность размеров прессизделий обеспечивают обрезки стеклоткани, целлюлоза дает лучшие результаты, чем ДМ. Подогрев мочевинных и меламиновых пластиков перед прессованием существенно уменьшает максим. изменение линейных размеров брусков: в результате 30 мин. выдержки при 80° перед прессованием изменение линейных размеров уменьшилось на 28—68%. Л. Песин

**34408. Трубы и трубопроводы из пластмасс.** Симор (Plastic ducts and conduits. Seymour Raymond B.), Publ. Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council, 1955, № 337, 77—90. Discuss., 91—92 (англ.)

Рассмотрены термореактивные и термопластичные смолы и стойкость их при разных т-рах к действию к-т, щелочей, солей, р-рителей и агрессивных газов. Дана оценка пластмасс, предназначаемых для произ-ва труб, по сумме очков 10 показателей: стоимости, погодостойкости, жаростойкости, механич. прочности и стойкости к 6 группам агрессивных сред (оптимальное кол-во очков по каждому из этих показателей 10, сумма очков 100). Из термопластов наибольшее число очков имеют пластики на основе полифторуглеродов 89, жесткий высокопрочный поливинилхлоридный пластик 81, жесткий поливинилхлоридный пластик нормальной прочности 79, полиэтилен 78, стирольно-каучуковый пластик 74, саран 73; из термореактивных пластиков: стеклопластик (СП) на основе полиэфирно-эпоксидных смол 70, СП на основе эпоксидных и фурановых смол по 69, СП на основе фенольных смол 67 и СП на основе полиэфирных смол 66. Приведены фирменные названия пластиков, применяемых для изготовления труб, и дискуссия. Л. Песин

**34409. Высокомолекулярные нерастворимые полиэлектролиты (ионообменные смолы).** Тростянская Е. Б., Пашков А. Б., Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 5, 593—602

Обзор. Рассмотрены синтезы нерастворимых полиэлектролитов методом поликонденсации и р-цией полимеризации, а также применение ионообменных смол. Библ. 175 назв. Н. Л.

**34410. Изучение селективных ионитов. I. Синтез «полигексила» (калиевые ионообменные смолы).** Исибаси, Эми, Тоэи (Ishibashi Masayoshi, Emi Kōichi, Tōei Kyōji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 295—297 (японск.)

«Полигексил» (ПГ) получали из полипикрилметаминостирола (**I**) для приготовления которого предварительно синтезировали метанитрофенилкарбинол (Ogr. Reaction vol. **11**, 195) и перегоняли при пониженном давлении в присутствии $KHSO_4$ и $C_6H_4(CO)_2$. 15 *г* полученного *м*-нитростирола растворяли в 100 *мл* $C_2H_5OH$, добавляли 27 *г* порошкообразного олова и при перемешивании каплями добавляли 100 *мл* 12 н. HCl. Восстановление проводили при 50—60°. После окончания восстановления добавили 120 *мл* 12 н. NaOH, провели перегонку с паром, затем экстрагирование эфиром и перегонку при пониженном давлении. Продукт р-ции полимеризовали в закрытом сосуде при 200° и получали поли-*м*-аминостирол (**II**). 0,6 *г* **II** помещали в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ и после нагревания в течение 2 час. при 200°, когда продукт р-ции становился смолообразным, к нему добавляли 1,5 *г* $ClC_6H_2(NO_2)_3$ и продолжали нагрев. Примерно через 1 час добавили 0,8 *г* безводн. ацетата натрия, причем добавление вели 2 часа крайне малыми порциями. В результате получили **I**, содержащий $C_6H_5NO_2$. Продукт р-ции несколько раз промыли теплым $C_2H_5OH$ и полностью отделяли $C_6H_5NO_2$. После сушки при 100° получали 0,7 *г* **I** черного цвета. Для получения ПГ, 0,7 *г* **I** поместили в трехгорлую колбу и добавили 67 *мл* дымящей $HNO_3$ и 33 *мл* конц. $HNO_3$, колбу поставили на водяную баню и содержимое энергично перемешивали. Нитрование шло в течение 3 час. при 50°, после чего продукт р-ции выливали в воду со льдом. Твердый продукт отфильтровывали и хорошо промывали водой. После сушки получали 0,75 *г* твердого в-ва темно-коричневого цвета (**III**). 0,4 *г* **III** и 50 *мл* 0,2 н. NaOH нагревали 1 час при 60°. Когда р-р NaOH становился темно-красного

цвета, его отфильтровывали, осадок хорошо промывали дистил. водой и получали твердую смолу черного цвета (IV), IV нагревали с 50 *мл* 0,2 н. $H_2SO_4$ и получали 0,15 *г* ПГ черно-коричневой окраски. В. Иоффе

34411. **Применение клеев в производстве армированных пластиков. Бин, Гровер** (Use of adhesives with reinforced plastics. Been Jerome L., Grover Martin M.), Plastics Technol., 1956, **2**, № 10, 650—656 (англ.)

Описаны случаи применения клеев (К) в конструкционных деталях из армированных пластиков (П) и требования к К. Приведены отдельные составы К, обеспечивающие, помимо хорошей клеящей способности, высокие физ.-мех. свойства изделий из склеиваемых П и металлов. Рассмотрены проблемы (сотовые конструкции из стеклопластиков, применение заполнителя из пенопласта и приклеивание пластин к сотам в сендвичевых конструкциях, получение слоистых П с полихлортрифторэтиленом, изготовление слоистых плит, получение печатных схем на основе слоистых П), разрешенные путем применения новых видов К. С. Иофе

34412. **Применение нового клея в деревообработке. Андронова Н., Голубков Е.,** Промысл. кооперация, 1957, № 10, 25

Описаны преимущества применения карбамидного клея К-17 по сравнению с костным, мездровым и другими клеями. Клей К-17 состоит из (в вес. ч.): 100 смолы МФ-17 с содержанием 8% наполнителя; 15—28 щавелевой к-ты в виде 10%-ного р-ра; воды добавляется до получения требуемой начальной вязкости клеевого р-ра. Описаны также способ приготовления клеевого р-ра и применение его. Клей применяют как для горячего, так и холодного способов склеивания и фанерования древесины. Н. Л.

34413. **Вопросы склеивания в производстве фанеры. Сойвио** (Eräitä vanerin liimaukseen liittyviä kysymyksiä. Soivio Erkki), Paperi ja puu, 1957, **39**, № 6, 317—325 (финск.; рез. англ.)

Рассмотрено влияние влажности, плотности шпона и др. на процесс склеивания, а также приведены технико-экономич. данные по применению в финской фанерной пром-сти клеев на основе кровяного альбумина (I), казеина и мочевиноформальдегидных смол (наполненных гидролизованной древесной мукой и вспененных с пшеничной мукой). Отмечено, что представляет интерес применение клея на основе I, модифицированного небольшим кол-вом фенольной смолы (II), состава (в. ч.): I 20, воды 68,5, щелочи 1,5, древесной муки (200 меш) 5,5, II (60%-ной) 4,5. Л. Песин

34414. **Универсальные клеи для бытового применения. Хинц** (Haushalts-Alleskleber. Hinz K.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 11, 311—312 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Кратко описаны составы универсальных клеев, состоящих из смеси полимеров. Л. Песин

34415. **Пробой изоляции из высокомолекулярных изоляционных материалов. Синохара, Кимура,** Кобунси, 1957, 6, № 64, 333—337 (японск.)

Обзор. Библ. 12 назв.

34416. **Окраска изделий и полихлорвинилового пластиката. Нейштадт И.,** Промысл. кооперация, 1957, № 10, 29

Разработан технологич. режим изготовления красок на циклогексаноне и рецептуры новых цветных красок. Н. Л.

---

34417 К. **Нефть и метан — новые исходные материалы для пластических масс. I. Метан-ацетилен. II. Этан-этилен. III Пропан-пропилен. IV. Бутан-бутилен. V. Ароматические вещества. Байер** (Petrolio e metano nouve fonti per le materie plastiche. I: metano-acetilene. II: Etano-etilene. III: propano-propilene. IV: Butano-butilene. V. Aromatici. Bayer Erich M. Milano, U. Hoepli, 1957, 67 p., 1200 L.) (итал.)

34418 К. **Пластмассы во Франции. Официальный ежегодник по пластическим материалам** (France-plastiques. Annuaire officiel des matiéres plastiques. 1957, 9 éd., Paris, Soc. créations éd. et product. publ., (1957), 1065, p., ill.) (франц.)

Справочные сведения о французских фирмах, производящих и импортирующих пластмассы (П) и полупродукты для них, фирмах, перерабатывающих П в изделия, изготовляющих и импортирующих оборудование для произ-ва и переработки П, данные об основных группах изделий, выпускаемых во Франции, спец. учебных заведениях и курсах по П, периодич. изданиям по П. Л. Песин

34419 К. **Полистирол. Том I. Способ получения и свойства продуктов. Олингер** (Polystyrol. T. 1. Herstellungsverfahren und Eigenschaften d. Produkte. Ohlinger H. Berlin, Göttingen, Heidelberg Springer, 1955, VIII, 155 s., 22 abb., DM 19.18) (нем.)

34420 П. **Способ непрерывного получения поливинилхлорида. Смит** (Procédé de préparation continue de chlorure de polyvinyle. Smith Arthur F.). Франц. пат. 1110665, 15.02.56

Винилхлорид (I) нагревают до т-ры кипения (~40°) под давлением в присутствии инициаторов, катализаторов или УФ-света с длиной волны 3600 А. Часть I с небольшим содержанием поли-I (1 ч. на 199 ч. I) выводят из реактора, отделяют поли-I, а пары неизмененного I в смеси с вновь добавленным I в кол-ве, соответствующем образовавшемуся полимеру, возвращают в р-цию. Поли-I отделяют от I дважды. Первое отделение производят при повышенном давлении с помощью центрифуги, работающей в герметич. аппарате; жидкий I перекачивают в реактор, а шлам полимера из центрифуги направляют в циклон, где отделение I идет под атмосферным давлением. Отделенный I возвращают насосом в реактор. Аппаратура для проведения р-ции состоит из: 1) закрытого реактора для полимеризации I при повышенном давлении; 2) приспособления для подогревания жидкого I до т-ры кипения; 3) приспособления для отвода избытка тепла, выделяющегося при р-ции; 4) приспособления для непрерывного удаления из реактора смеси I и поли-I; 5) устройства для непрерывного разделения смеси; 6) устройства для непрерывного возврата I в реактор. Выход полимера за 1 час составляет 3,3% от введенного I. Приложены схема установки и чертежи отдельных узлов. Ю. Васильев

34421 П. **Сополимер 2,5-диацетоксистирола, винилгидрохинонмоноацетата, винилгидрохинона и акриловой кислоты. Минск, Рейнольдс, Вильямс** (Interpolymer of 2,5-diacetoxystyrene, vinyl hydroquinone monoacetate, vinyl hydroquinon, and acrylic acid. Minsk Louis M., Reynolds Delbert D., Williams Jack L. R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2735837, 21.02.56

Патентуемый сополимер содержит 2,5-диацетоксистирол, винилгидрохинонмоноацетат, $\geqslant$ 10 мол. % винилгидрохинона и $\geqslant$ 10 мол. % акриловой к-ты. Для получения сополимера указанного состава смешанный полимер из 10—90 мол. % 2,5-диацетоксистирола и 10—90 мол. % акриловой к-ты диспергируют в смеси бензола и метанола, вводят дисперсию в р-р HCl в метаноле (конц-ия ~ 12 *м*), добавляют метанол до просветления р-ра и осаждают эфиром частично деацетилированный полимер. Я. Кантор

34422 П. **Виниловые эфиры N-ацил-α-аминомонокарбоновых кислот и их полимеры. Мигел, Ниман, Сауэр** (Vinyl esters of N-carbacyl-alpha-mono-amino-

monocarboxylic acids, their preparation and polymers thereof. Miegel Ralph E., Niemann Carl G., Sauer John C.) [E. I du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733233, 31.01.56

Патентуются эфиры (и их полимеры) общей ф-лы $R_1CON(R'')C(R')(R)COOCH{=}CH_2$, где: R, R', R'' и $R_1$ — атомы H или углеводородные радикалы, не содержащие алифатич. ненасыщ. связей, причем 2 любых радикала (R, R' и R'') могут также представлять собой 2-валентные насыщ. алифатич. углеводородные группы, связанные в 5- или 7-членный цикл; R и $R_1$ в сумме содержат $\leqslant$ 20 атомов C, причем если R и $R_1$ — алкилы, то они содержат каждый $\leqslant$ 8 атомов C, а если R — арил и $R_1$ — алкил, то они содержат $\leqslant$ 20 атомов C. Эфиры получают взаимодействием $C_2H_2$ при 40—150° и 1,75—21 *ат* с соответствующей к-той. Р-ция протекает без катализатора, но лучшие выходы получают при проведении р-ции в безводн. инертной среде (диоксане, тетрагидрофуране, диметилформамиде) и в присутствии 0,5—5 мол.% (от к-ты) HgO, $HgSO_4$, $Hg_3(PO_4)_2$ и т. п. Так, в продутый $N_2$ автоклав загружают 40 ч. N-ацетил-*dl*-α-аминопропионовой к-ты, 6 ч. желтой HgO, 3 ч. 100%-ной $H_2SO_4$ и ~ 125 ч. очищ. диоксана. Автоклав охлаждают сухим льдом, эвакуируют до давл. 5 *мм*, вводят $C_2H_2$ и нагревают до 75° при непрерывном встряхивании. Давление в автоклаве поддерживают 13,3 *ати* в течение 5 час. После разгрузки реакционную смесь, нейтрализуют водн. $Na_2CO_3$, экстрагируют эфиром и после отгонки эфира остаток перегоняют. Получают 3,7 ч. винилового эфира N-ацетил-α-аминопропионовой к-ты с т. кип. 102—110°/1,3—1,8 *мм*. Он полимеризуется при 80° в присутствии следов α,α'-азодиизобутиронитрила, образуя светлое вязкое масло. Аналогично получены виниловые эфиры N-ацетил-C-фениламиноуксусной к-ты, N-ацетил-2-амино-4,6,6-триметилэнантовой к-ты и N-фенилацетил-1-аминоциклогексанкарбоновой к-ты (константы не приводятся). Я. Кантор

**34423 П. Способ получения полимерных гидрозолей. Фаулер** (Method for making polymeric hydrosols. Fowler William F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739137, 20.03.56

Совместимые с гидрофильными коллоидами (желатиной) гидрозоли получают полимеризацией в водн. системе смеси: а) акриламида ф-лы $CH_2{=}CR'CONR^2R^3$, где R'—H, галоид, алкил или CN, а $R^2$ и $R^3$ — атомы H или алкилы; б) акрилата общей ф-лы $CH_2{=}CR^4COOR^5$, где $R^4$—H, галоид или алкил, а $R^5$ — алкил, цианалкил или галогеналкил; в) стирола или его алкил-, галоген-, циан-, нитро-, амино- или алкиламинопроизводного. Акрилат и акриламид присутствуют в системе каждый в кол-ве $\geqslant 2\%$, а вместе в кол-ве $\geqslant 30\%$ от общего кол-ва мономеров. Водн. среда содержит диспергирующий агент (лаурилсульфат Na), инициатор — $H_2O_2$, персульфат, перборат или перацетат щел. металла в случае полимеризации при 15—30° и восстановитель (напр., смесь $NaHSO_3$ и $(NH_4)_2S_2O_8$) в случае полимеризации при 80—120°. Р-р 19,9 ч. метакриламида, 1,26 ч. лаурилсульфата Na и 0,63 ч. $K_2S_2O_8$ в 500 ч. воды нагревают на паровой бане и в течение 40 мин. в р-р вводят смесь 41,5 ч. *н*-бутилакрилата и 64,9 ч. стирола, после завершения полимеризации образуется белый непрозрачный гидрозоль. Продолжительность полимеризации составляет ~ 45 мин. Полученные гидрозоли в сочетании с $AlCl_3$ и Na-солью продукта присоединения пимаровой к-ты к малеиновому ангидриду используют для проклейки бумаги с целью повышения ее прочности во влажном состоянии. Я. Кантор

**34424 П. Способ полимеризации органических мономеров в растворе. Чейни** (Verfahren für die Polymerisierung organischer monomerer polymerisierbarer Substanzen in Lösung. Chaney David W.) [American Viscose Corp.]. Пат. ФРГ 947113, 9.08.56

Мономеры, содержащие группу $CH_2{=}C<$ (производные акриловой к-ты, напр. акрилонитрил или метилакрилат), полимеризуют в присутствии растворимого в воде катализатора, причем мономер должен растворяться в воде в конц-ии $\geqslant 1\%$, чтобы образовать водн. р-р, имеющий при давлении, при котором проводится полимеризация, т-ру кипения ниже точки кипения воды и точки кипения мономера. Полимеризацию проводят при кипячении с обратным холодильником, причем полимеризующийся мономер добавляют непрерывно к р-ру в таком кол-ве, что все время сохраняется одна жидкая фаза; т-ра флегмы и ее состав (при сополимеразации) в течение всего процесса сохраняются в основном постоянными. В случае сополимеризации смеси мономеров, имеющих разные упругости пара и различную скорость полимеризации, более легкокипящий мономер должен при т-ре флегмы иметь такую упругость пара и такую растворимость в воде, чтобы было отчетливо заметно изменение т-ры, если кол-во испарившегося мономера (на 1 *л* р-ра и на 1° повышения т-ры) составляет в среднем 0,005—0,1 молей. Это обеспечивает возможность строгого контроля процесса по изменению т-ры. Смесь мономеров добавляют в процессе полимеризации к р-ру в соотношении, соответствующем составу первоначально образовавшегося сополимера, а сополимер отводят непрерывно, по мере его образования. Способ обеспечивает получение полимеров с однородным мол. весом и сополимеров с однородным мол. весом и составом. Напр., в реакторе в 3400 *мл* воды растворяют 0,93 ч. стирола и 85,7 ч. акрилонитрила, нагревают до 85° и добавляют р-р 10,5 ч. $K_2S_2O_8$ в 100 ч. воды. После начала полимеризации т-ра флегмы начинает подниматься; сразу же начинают непрерывно прибавлять смесь 75 ч. стирола и 345 ч. акрилонитрила, чем прекращают повышение т-ры флегмы. Прибавление смеси продолжают с такой скоростью, которая обеспечивает постоянство т-ры (85° при атмосферном давлении) и скорости стекания флегмы. Р-ция заканчивается при окончании прибавления всей смеси, через 48 мин. М. Альбам

**34425 П. Триглицидные эфиры циануровой кислоты и их полимеры. Брэдли, Мюллер** (Triglycidyl cyanurate and polymers thereof. Bradley Theodore F., Mueller Albert C.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2741607, 10.04.56

Глицидные эфиры циануровой к-ты получают смешением 1 моля цианурхлорида при т-ре 0—25° в среде инертного р-рителя с 3 молями эпоксиалканола, добавляя к смеси достаточное кол-во неорганич. щелочи или органич. основания (третичные амины) для связывания галоидоводородной к-ты. Напр., 55,5 *г* цианурхлорида смешивают с 103 *г* глицидола и 300 *мл* $CHCl_3$, охлаждают до 3°, медленно вводят при перемешивании в течение 3 час. р-р 37,5 *г* NaOH в 45 *мл* воды, перемешивают еще 1 час, добавляют 200 *мл* воды, фильтруют (для удаления небольшого кол-ва черной смолы), отделяют органич. слой, промывают 4 раза по 50 *мл* воды и отгоняют хлороформ до 110°/1 *мм*. В остатке получают 78 *г* триглицидного эфира — бесцветного вязкого продукта с эпоксидным числом 0,907 *экв*/100 *г*. Эфир полимеризуют при нагревании с 5% 2,4,6-три-(диметиламинометил)-фенола в течение 7,5 час. при 65° и 3 часа при 200°. Получают твердый теплостойкий полимер. Я. Кантор

**34426 П. Способ стабилизации поливинилхлорида или поливинилиденхлорида. Янковяк** (Verfahren zur Srabilisierung von Vinyl-oder Vinylidenchlorid enthaltenden Polymerisaten. Jankowiak Erwin M.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. ФРГ 950152, 4.10.56

Для стабилизации полимеров, содержащих ⩾ 10% винил- или винилиденхлорида, используют пирофосфаты, ортофосфаты или фосфиты щел. металлов. Тонкоизмельченный полимер или сополимер смачивают кислым водн. 0,5—6%-ным р-ром стабилизатора с pH 3,5—5, так, что полимер после обработки содержит 0,05—2 вес.% стабилизатора. Для подкисления р-ра стабилизатора применяют HCl, $H_2SO_4$, $HNO_3$, $CH_3COOH$, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, но предпочтительна $HNO_3$, которая переводит все вредные металлич. примеси в растворимые соли. Напр., эмульсионный поливинилхлорид в кол-ве 200 *г* после промывки обрабатывают на центрифуге 50 *мл* 2%-ного р-ра $Na_4P_2O_7$, подкисленного $HNO_3$ до pH 5, и продолжают центрифугирование до удаления почти всего р-ра. Обработанный полимер высушивают при 60°. Я. Кантор

**34427 П. Новые органические производные олова как стабилизаторы** (Nouveaux dérivés organiqués de l'étain) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1107726, 4.01.56

В качестве стабилизаторов для поливинилгалогенидов применяют соли S-ацилтиояблочной к-ты (I) и оловоорганич. производных общей ф-лы $R_3SnXSnR_3$, $R_2Sn{=}X$ или $[-Sn(R_2)X-]_n$, где X — остаток I ф-лы $-OC(=O)CH_2CH[SC(=O)R']CHC(=O)O-$. В ф-лах R — алкил, напр. бутил и R′ — фенил. Эти стабилизаторы получают взаимодействием галогенидов алкилолова со щел. солями I или действием оксипроизводных алкилолова на свободную I. Последнюю операцию можно осуществлять непосредственно в полимере в процессе вальцевания и желатинизации, вводя в композицию исходные в-ва. Напр., 25,4 *г* S-бензоилтиояблочной к-ты точно нейтрализуют 7 *г* каустич. соды в 160 *мл* воды, добавляют 65 *г* монохлортрибутилолова, перемешивают 1 час. при 20°, пастообразный продукт экстрагируют 200 *мл* бензола и несколько раз промывают 500 *мл* теплой воды. Бензол отгоняют и сушат продукт в вакууме. Получают 76 *г* в-ва (71% теоретич.) в виде бесцветной медленно кристаллизующейся жидкости. Этот продукт применяют в качестве стабилизатора при переработке поливинилхлорида, вводя его в кол-ве 1—5% от веса полимера. В. Щекин

**34428 П. Способ непрерывной агломерации древесных или целлюлозных материалов и получаемые этим способом профилированные и другие изделия. Виллиг** [Procédé d'agglomération en continu de matières ligneuses ou cellulosiques et produits (profilés, laminés ou autres) obtenus. Willig Paul]. Франц. пат. 1110520, 14.02.56

Древесные опилки, льняные или пеньковые отходы пропитывают (под вакуумом) природной или синтетич. термопластич. смолой, напр. композицией состава (в вес. ч. на 600 вес. ч. целлюлозного материала): сополимер винилхлорида и винилацетата 20, диоктилфталат 2, пластификатор типа сложного эфира 2, стеарат Ca 5, трихлорэтилен или $C_6H_6$ 121. Установка представляет горизонтальный с паровым или масляным обогревом мешатель, напр. Вернера, с червяком у дна, имеющим выход над каландрами или червячным прессом для сплошных и полых изделий. Установка имеет также насос для введения катализаторов и других в-в в массу через полый червяк, приспособление для жидкостного или воздушного охлаждения готовых изделий и связанный с мешателем аппарат для вакуумной рекуперации р-рителя. Изделия могут быть упрочнены в горячем состоянии арматурой из оплетенной проволоки, которую покрывают лаком или полиэфирной смолой. Я. Кантор

**34429 П. Способ и устройство для получения формованных изделий с очень тонкими стенками из волокнистых листов, пропитанных смолой. Хан, Хессель** (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Formstücken extrem geringer Wandstärke aus Kunstharz. insbesondere aus mit Kunstharz imprägnierten Faserstoffblättern. Hahn Erich, Hessel Gustav) [Süd-West-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948639, 6.09.56

Форма для изделия состоит из двух частей, причем верхняя часть (плита) обогревается, а нижняя, формующая часть перфорирована и связана с пространством, в котором может создаваться вакуум. На обе части формы натянуты тонкие резиновые пленки, прикрепленные к форме, напр. с помощью резиновых шнуров, проходящих по пазам. В верхней пленке имеется отверстие, связанное со свободно проходящей через верхнюю плиту трубкой, через которую может поступать воздух. Между раздвинутыми половинами формы закладывают ткань или бумагу, пропитанную термореактивной фенол- или аминоальдегидной смолой и форму плотно закрывают. Через верхнюю пленку тепло передается к формуемому листу. Как только смола приобретет пластичность, в пространстве между нижней половиной формы и резиновой пленкой создают вакуум, благодаря чему формуемый лист вместе с обеими резиновыми пленками присасывается к нижней поверхности формы, через которую происходит охлаждение изделия. После формования вводят воздух между верхней пленкой и отформованным изделием, форму раскрывают и отключают вакуум. В результате нижняя резиновая пленка выпрямляется и выталкивает готовое изделие. Способ позволяет формовать тонкостенные изделия без повреждения их при выгрузке из формы. М. Альбам

**34430 П. Получение влагостойкого упаковочного материала. Осуин** (Production of moistureproof sheet wrapping material. Oswin Charles R.) [British Cellophane Ltd]. Канадск. пат. 512687, 10.05.55

Неводостойкий органич. неволокнистый материал с отдающего вала проходит через горизонтально расположенные каландры и с помощью системы направляющих валов попадает вновь на эти же каландры, оборотной стороной наружу. В зазор между каландрами подают дисперсию, содержащую 17—65% сополимера винилиденхлорида и акрилонитрила (от 3 : 1 до 24 : 1) и имеющую вязкость ⩽ 25 *спуаз*. После вторичного прохождения листа его отделяют от листа с односторонним покрытием, причем время прохождения листа через каландры должно быть меньше времени впитывания воды листом. С. Басс

**34431 П. Получение пенопластов. Киш, Ко** (Expanded resin and method for making the same. Kish Steven P., Coe Lester C.) [Kish Plastic Products Inc.]. Пат. США 2733221, 31.01.56

Твердый пенопласт получают, смешивая: а) 100 ч. жидкой, отверждаемой к-той фенолформальдегидной смолы, содержащей 75—90 вес.% твердых в-в; б) 18—22 ч. водн. р-ра к-ты (напр., смеси 23—28% серной к-ты 66° Bé, 25—33% соляной к-ты 18° Bé и 2—7% 75%-ной фосфорной к-ты); в) металл, стоящий выше водорода в ряду напряжений и способный выделять газ при р-ции с р-ром к-ты в кол-ве эквивалентном выделяемому при взаимодействии 1,2—12 ч. Fe и 18—22 ч. $H_2SO_4$, имеющей конц-ию 66° Bé или вдвое меньше; г) 1—5 ч. смачивающего в-ва; д) 1—10 ч. разбавителя для смолы, напр. изопропилового спирта; е) 3—16 ч. инертного наполнителя (окислы металлов, напр. $Fe_2O_3$, древесные или искусств. волокна); ж) 2,5—4,5 ч. многоатомного спирта. Напр., смешивают (в *г*): 100 смолы, 7,5 изопропилового спирта, 5 Fe, 9 $Fe_2O_3$, 1 смачивающего в-ва; 5 нарезанного искусств. волокна, 20 водн. р-ра к-ты. Композиция отвердевает через 2 часа при 60° или через 6—7 час. при ∼ 20°.

Продукт имеет равномерные мелкие поры и большую механич. прочность. Ю. Васильев

**34432 П. Способ ускорения реакции изоцианатов с содержащими оксигруппы соединениями при получении пенопластов.** Мюллер, Хоппе (Verfahren zur Beschleunigung der Reaktion von Isocyanaten mit Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen bei der Herstellung von Schaumstoffen. Müller Erwin, Hoppe Peter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 950151, 4.10.56

В качестве ускорителей применяют третичные амины, содержащие ≥ 1 сложноэфирной группы. Такие аминоэфиры получают этерификацией моно- или дикарбоновых к-т моно- или полиоксисоединениями, содержащими 1 или несколько атомов N. Так, 100 *г* полиэфира из триметилолпропана и адипиновой к-ты смешивают с 50 *г* толуилендиизоцианата и, спустя несколько минут, вводят р-р 1 *г* эфира N-диэтилэтаноламина и адипиновой к-ты в 1,5 *мл* воды. Спустя непродолжительное время, масса вспенивается и через 1 час превращается в твердый материал. Я. Кантор

**34433 П. Способ повышения прилипаемости пенополиуретана к облицовке.** Броххаген, Хоппе, Паффрат (Verfahren zur Verbesserung der Haftfähigkeit von Polyurethan-Hartschaumstoffen auf Deckschichten aller Art. Brochhagen Franzkarl, Hoppe Peter, Paffrath Hans-Willi) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 947203, 9.08.56

На облицовку (предварительно обезжиренные стальные листы толщиной 0,1—0,4 *мм*) перед нанесением вспенивающейся массы наносят тонкий слой ускорителя р-ции вспенивания — третичного амина (гексагидродиметиланилина, эфира диэтилэтаноламина и органич. дикарбоновой к-ты) или комплексной соли металла VIII группы периодической системы (ацетилацетоната Fe). Вспенивание может иметь место немедленно после нанесения массы или во время хранения. Я. Кантор

**34434 П. Электрическая изоляция** (Electrical insulation) [General Electric Co.]. Англ. пат. 735532 24.08.55

Липкую ленту получают пропиткой пряжи из неорганич. (асбестовых, стеклянных или кварцевых) волокон сополимером эфиров акриловой к-ты, после чего пропитанную пряжу покрывают сначала продуктом конденсации кислого ненасыщ. полиэфира и эпоксидной смолы, а затем продуктом конденсации насыщ. неполимеризующегося полиэфира с эпоксидной смолой. Полимер для второго покрытия, получаемый по англ. пат. 732253 (РЖХим, 1957, 102724) используют в порошкообразном виде; он предохраняет ленту от слипания при наматывании. Лента предварительно может быть аппретирована крахмалом. Для пропитки применяют, напр., р-р полиметил- или полиэтилакрилата в толуоле с последующей сушкой. Для первого покрытия используют продукт конденсации этиленгликоля с малеиновой к-той и эпоксидную смолу, полученные по англ. пат. 735531 (РЖХим, 1957, 102852). После наложения изоляции на проводник ее нагревают под давлением для придания монолитности и перевода в неплавкое состояние. А. Жданов

---

**См. также:** раздел *Химия высокомолекулярных веществ* **и рефераты:** Материалы Майского Пленума ЦК КПСС 31307, 31308. Общие вопросы 32666, 33345. Сырье 33413, 33429, 33457. Методы анализа 32231. Полимеризационные смолы 32908, 32299, 33683, 34075, 34166, 34340, 34341, 34686, 34695. Фенолформальдегидные смолы 31775. Мочевиноформальдегидные смолы 33439, 34523, 34686, 34773, 34803, 34831. Меламиноформальдегидные смолы 34523, 34686, 34691, 34803. Кремнийорганич. соед. 33518, 33689, 34075. Пластификаторы 33422, 33457, 34466, 34467. Красители 33499. Ионообменные смолы 31923, 32143, 32912—32914, 32948, 33536. Клеи 31899. Техника безопасности 33007

## ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

**34435. Краткий обзор материалов IV конгресса Федерации ассоциаций техников лакокрасочной промышленности.** Реккья (Un pò di cronaca del IV Congresso F. A. T. I. P. E. C. Lucerna 23—27 sett. 1957. Recchia Emanuele), Pitture e vernici, 1957, 13, № 11, 745—753 (итал.)

**34436. Смола сандарак.** Вьейра (Resina de sandaraca. Vierra César Augusto), Rev. quím. pura e apl., 1954, 5, № 1-4, 1—4 (порт.)

Обзор физ.-хим. свойств смолы сандарак на основе литературных данных и выполненных анализов. Л. Песин

**34437. Алкидная смола, модифицированная камаловым маслом. Часть II.** Шарма, Аггарвал (Kamala seed oil modified alkyd resins. Part II. Sharma P. G., Aggarwal J. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 10, B608—B611 (англ.)

Жирные к-ты камалового масла (*Kamala philippinensis*) (ЖК), полученные экстракцией масла $C_6H_6$ и содержащие до 60% камлоленовой к-ты, не образуют высокополимеризованных модифицированных алкидных смол. ЖК пригодны для приготовления средних смол, образующих пленки более твердые, чем из тунгового масла, устойчивые к действию дистил. $H_2O$, р-ру соли, разб. $H_2SO_4$, минер. и органич. р-рителям, но разрушающиеся под действием 1%-ного р-ра NaOH. Смолы, модифицированные ЖК, превосходят промышленные образцы. Смолы из 18-оксистеариновой и 1,16-гексадекандикарбоновой к-т хрупки, тверды и растворимы в $C_6H_6$, смеси $C_6H_6$-этиловый спирт и, частично, в $C_2H_5OH$. Часть I см. РЖХим, 1957, 24850. Н. Соловьева

**34438. Техника получения высокополимерных алкидов.** Крафт, Робертс, Януш, Уэйсфелд («High polymer alkyd technique». Kraft William M. Roberts George T., Janusz Edward G., Weisfeld Joseph), Amer. Paint J., 1957, 41, № 28, 96—97, 100, 102, 106, 108, 110, 112, 114, 116, 118, 120 (англ.)

Описано получение алкидов с наибольшим содержанием фракции высокого мол. веса путем ступенчатой этерификации жирных к-т. Смолы получают, проводя р-цию этерификации рассчитанных кол-в многоатомного спирта и двуосновной к-ты сначала с частью необходимого кол-ва жирных к-т до получения реакционной массы с низким кислотным числом, после чего добавляют остальную часть жирных к-т и продолжают этерификацию вновь до достижения низкого кислотного числа. Вязкость этого типа алкидов выше, чем у обычно получаемых смол, цвет часто бывает светлее. Испытания свойств пленок алкидов, модифицированных жирными к-тами высыхающих масел, показали значительное увеличение скорости высыхания, повышенную щелочестойкость, гибкость, адгезию и стойкость к моющим в-вам высокополимерных алкидных смол. Водостойкость и твердость смол такие же, как у обычных алкидов. Б. Шемякин

**34439. Тиксотропные алкидные смолы.** Швегман, Тримейн (Thixotrope Alkydharze. Schwegmann Bernd, Tremain A.), Farbe und Lack, 1957, 63, № 6, 295—297 (нем.)

Тиксотропные алкидные смолы (I) получают на основе обычной алкидной смолы и полиамидной смолы, представляющей собой продукт конденсации ди-

меров жирных к-т масел и полиаминов. Консистенция I может меняться от почти жидкой до резиноподобной. Гелеобразование длится от секунд до многих минут. I чрезвычайно быстро распространяется в США и Англии и единственное, что несколько задерживает их развитие,— несколько высокая их цена. Описаны I, выпускаемые в настоящее время, и их свойства. Г. Цейтлин

34440. **Приготовление сильно ненасыщенных алкилвиниловых эфиров с длинной цепью и применение их для приготовления лакокрасочных покрытий.** **Камори, Миямори, Сакаи** (Komori Saburo, Miyamori Shigeo, Sakai Chikaaki), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1134—1137 (японск.)

Сильно ненасыщ. спирты (I) получали путем восстановления соевого или льняного масла при помощи натрия (см. Hansley, Ind. Eng. Chem., 1947, 39, 55; 1949, 41, 1759). Затем при т-ре 180—200° и в присутствии катализатора KOH (3%) проводили р-цию между I и ацетиленом (в течение 2—3 час.) и получали алкилвинильные эфиры (с выходом 90—95%), которые полимеризовали в р-ре *н*-гексана и в присутствии катализатора $SnCl_4$. При сушке полимера получали защитное покрытие, стойкое к действию к-т, воды и щелочей. В. Иоффе

34441. **Лаки на основе десмофен-десмодур.** **Хебермел** (Les vernis à base de Desmophen-Desmodur. Hebermehl R.), Chim. peintures, 1956, 19, № 1, 23—26 (франц.)

Общие сведения о лаках и красках на основе полиуретановых смол, полученных из полиизоцианатов и гидроксилсодержащих соединений. Начало см. РЖХим, 1956, 76418. Б. Брейтман

34442. **Некоторые свойства полиуретановых электроизоляционных эмалей.** **Масэ, Огино, Уэки** (Mase Kiyoshi, Ogino Yukio, Ueki Shinobu), Хитати хёрон, Mag. Electr. and Mech. Engrs, 1956, 38, № 8, 87—95 (японск.; рез. англ.)

Описаны свойства полиуретановых смол, полученных в процессе р-ции между различными полиизоцианатами (марки «Desmodur — A, C, DR, H, HH, M, R, T, TH, X) и полиэфирами или полиспиртами (марки «Desmophen» — 50, 200, 600, 800, 900, 1100, 1200), а также приготовление из полиуретанов электроизоляционных эмалей, отличающихся повышенной термостойкостью, водостойкостью, химстойкостью (особенно к к-там) и высокими механич. и диэлектрич. свойствами. Приведены физ.-мех. и диэлектрич. свойства этих покрытий. Указаны составные части исходных полиизоцианатов и полиэфиров или полиспиртов. В. Иоффе

34443. **Грунт горячей сушки на основе алкидномеламиновых смол, модифицированных «пиккопалом 70».**—(Sottofondi per applicazione a forno a base di resine alchidimelaminiche modificate con piccopale 70.—), Ind. vernice, 1956, 10, № 8, 209—212 (итал.)

Модификация алкидномеламиновых смол смолой «пиккопал 70» (в кол-ве 10—25%) значительно увеличивает водостойкость грунта горячей сушки (напр., для автомобильных эмалей), а также стойкость его к солевым туманам. Л. Песин

34444. **Ненасыщенные полиэфирные смолы в лаках.** **Аллас** (Dalle resine sintetiche per vernici alle resine de poliesteri non saturi. Allas Anatol), Pitture e vernici, 1956, 12, № 9, 595—603 (итал.)

Промышленность выпускает 2 типа лаков на основе ненасыщ. полиэфирных смол (I) (в состав которых входит малеиновая, фумаровая или итаконовая к-та), пластифицированных, напр. трикрезилфосфатом (диоктилфталат, диоктилсебацинат и касторовое масло несовместимы с полиэфирами), и непластифицированных. В качестве инициаторов для I воздушной сушки или сушки с небольшим подогревом (до 60°) применяют перекиси дициклогексила, циклогексанона или метилэтилкетона, а для лаков горячей сушки перекись бензоила (т-ра сушки 60—90°), перекись ди-*трет*-бутила (сушка при 120—150°) или другие менее активные перекиси, в кол-ве до 3%. В качестве активаторов пользуются нафтенатом Co (содержащим 1,2% Co) в кол-ве 1% или более активным диметиланилином (кол-во $\sim 0,5\%$). С I лучше всего совмещаются литопон, $ZnCrO_4$, окислы Fe и селениты Cd. После введения инициаторов и активаторов время желатинизации I составляет 20—30 мин., а отверждение проходит за 1—3 часа. Л. Песин

34445. **Взаимодействие растворителей с производными целлюлозы.** **Мур** (Cellulose derivative-solvent interaction. Moore W. R.), Paint Manufact., 1957, 27, № 1, 17—24, 33; Paint and Varnish Proc., 1957, 47, № 2, 40—48, 94 (англ.)

Обзор работ по теории взаимодействия полимера с жидкостью при образовании лакокрасочных материалов. См. также РЖХим, 1957, 60733. Библ. 26 назв. Б. Шемякин

34446. **Комбинированные лаки на основе поливинилацетата.** **Фулон** (Kombinationslacke auf Grundlage von Polyvinylacetat. Foulon A.), Neue dtsch. Lackierer-Ztg, 1957, 8, № 5, 8 (нем.)

Краткие сведения о лаках на основе продуктов совмещения поливинилацетата с нитроцеллюлозой, хлоркаучуком, а также поливинилацетатных дисперсиях. Г. Цейтлин

34447. **Применение содержащих сульфид молибдена пленок из синтетических смол, в качестве смазывающих средств.** **Лонский** (Kunstharzfilme mit eingebautem Molybdändisulfid als Schmiermittel. Lonsky P.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 7, 518—519 (нем.)

Покрытия, содержащие $MoS_2$, окисляются только при т-ре свыше 450°, а под вакуумом при т-ре свыше 1100°; они устойчивы к воздействию большинства хим. в-в за исключением хлора и конц. к-т. Скользящие детали натираются мелкоизмельченным порошком $MoS_2$. $MoS_2$ добавляется к лакам, применяющимся для покрытия несмазывающихся скользящих деталей в самолетах и приборах. В. Мазюкевич

34448. **Возможности применения сухих дисперсий поливиниловых сложных эфиров в технике покрытий.** **Грунау** (Anwendungsmöglichkeiten von Trockendispersionen der Vinylester in der Anstrichtechnik. Grunau E. B.), Farbe und Lack, 1957, 63, № 7, 345—346 (нем.)

В технике покрытий, в качестве связующего, дисперсии поливиниловых эфиров могут применяться только в двухфазной системе, или в качестве водн. дисперсий, с содержанием воды 40—50%. При транспортировке таких дисперсий это вызывает излишние расходы, по сравнению с сухими дисперсиями. Поливинилацетатные дисперсии обычно содержат $\leqslant 20—33\%$ пластификатора; недостатком сухих дисперсий является склеивание частиц более пластифицированных и неполное пленкообразование менее пластифицированных дисперсий. Этот недостаток устраняется при применении поливинилацетатных дисперсий, содержащих 12—15% пластификатора и 25—30 ч. пигмента на 100 ч. синтетич. в-в, включая пластификатор; пигмент вводят путем тангенциального вдувания его в сухую струю порошка полимера, чтобы при вихреобразовании порошков достичь наиболее полного их смешивания (частицы таких сухих дисперсий не склеиваются). Рекомендуемый размер частиц дисперсии 0,7—1,6 μ, пигмента по возможности наименьший; из пигментов наиболее пригодна тонкодисперсная ZnO, для после-

дующего пигментирования — $TiO_2$ и литопон. Некоторые сополимеры, как, напр., винилацетат с виниловыми эфирами, имеющими длинные цепи, с малеинатами или фумаратами, имеют незначительную склонность к склеиванию и такие сополимеры с размером частиц 0,9—1,1μ или 1,0—1,3 μ особенно пригодны для сухих дисперсий. Из р-рителей можно применять гликоли, их эфиры и кетоны. Б. Шемякин

**34449. О зависимости между разбеливающей способностью и укрывистостью белых пигментов.** Мунк (Über den Zusammenhang zwischen Aufhellungsvermögen und Deckvermögen von Weißpigmenten. Munk Franz), Dtsch. Farben-Z., 1957, **11**, № 7, 270—271 (нем.)

Обзор литературы с критич. разбором вопроса. Библ. 6 назв. Г. Цейтлин

**34450. Обзор исследований в области производства рутиловых белил в Чехословацком товариществе (объединении) химических и металлургических заводов.** Србек (Přehled výzkumů v oboru výroby rutilové běloby ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu. Srbek Josef), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 10, 397—401 (чешск.)

Обзор результатов научно-исследовательских работ, проведенных Чехословацким товариществом хим. и металлургич. з-дов в области технологии получения рутильной модификации $TiO_2$. Библ. 15 назв. Л. Песин

**34451. Кристаллизация органических красителей.** Блейш (Die Kristallisation organischer Farbstoffe. Bleisch G.), Farbe und Lack, 1957, **63**, № 7, 341 (нем.)

Различная кристаллич. форма растворимых органич. красителей (I) может служить основой несложных способов определения, идентификации таких в-в в лакокрасочных смесях, применяемых для окраски ж.-д. транспорта. Напр., толуидиновый красный, в смеси с толуидиновым желтым, отчетливо определяется по длинным красным игольчатым кристаллам, наряду с плоскими кристаллами последнего. Неточные результаты получаются для I, имеющих незначительную склонность к кристаллизации. В таких случаях рекомендуется замедлять скорость разбавления, длительно отстаивать пробу — до одних суток вместо 1—2 час.— и применять более значительные кол-ва р-рителя. В качестве р-рителя пригоден хлороформ. Кол-ва I для определения могут составлять несколько *мг*. При анализе I в красочных составах необходимо отделять пигменты, р-р I должен быть перед кристаллизацией тщательно профильтрован для удаления самых маленьких твердых частиц, которые могут явиться зародышами кристаллизации, образовывать беспорядочные агломераты и мешать определению. Б. Шемякин

**34452. Современные краски и их применение.** Кокер (Modern paints and their application. Coker E. E.), Sheet Metal Inds, 1957, **34**, № 359, 209—211, 214; Metal. Finish. J., 1957, **3**, № 27, 119—121, 126 (англ.)

Кратко описаны различные виды грунтовочных, шпаклевочных и отделочных материалов, применяемых для защиты металлич. поверхности. М. Ваньян

**34453. Успехи в технике обработки поверхности.** Сверд (Nya framsteg inom ytbehandlingstekniken. Swärd Gunnar), Plastvärlden, 1956, **6**, № 12, 452—453, 455—456, 458 (шведск.)

Приведены рецептуры лакокрасочных материалов для покрытий металлич. поверхностей лаками на основе фенольных смол и китайского древесного масла, горячей и воздушной сушки, на основе виниловых смол и виниловых смол, модифицированных алкидными смолами. Л. Песин

**34454. Теоретические и электрохимические основы действия цинка в красках.** Д'Анс, Шустер (Theoretische und elektrochemische Grundlagen des Verhaltens von Zink in Anstrichsystemen. D'Ans J., Schuster H. J.), Farbe und Lack, 1957, **63**, № 9, 430—434 (нем.)

Изложены электрохим. основы защиты железа цинком от коррозии, которые могут быть распространены на действие цинковой пыли в покрытиях. Установлено, что окись цинка, содержащая металлич. цинк, обладает повышенным защитным действием, сравнительно с чистой окисью цинка. Образование соединений цинка в пленке зависит от структуры пленок, а также величины и формы частичек цинка. Г. Цейтлин

**34455. Попытки теоретического изучения разлагающихся лаков, используемых для защиты стенок камер сгорания.** Желли (Essai d'étude théorique des vernis décomposables pour protenction des parois des chambres de combustion. Gelly H.), Métaux (corros.-inds), 1957, **32**, № 381, 214—223 (франц.)

Для защиты стенок камер сгорания от воздействия высоких т-р применяют разлагающиеся лаковые покрытия, которые при соприкосновении с пламенем претерпевают эндотермич. разложение и тем самым предотвращают разогрев металлич. стенок камеры в течение непродолжительного времени. При использовании покрытий на основе хлорвинила или хлорацетата с минер. наполнителями в виде талька, асбеста, стеклянного волокна и других эти наполнители при сгорании пленкообразующего органич. материала образуют защитный скелет, который вследствие весьма низкого коэф. теплопроводности защищает в дальнейшем неразложившиеся слои лака от пламени. С помощью выведенной приближенной ф-лы построена кривая, показывающая, что толщина лакового покрытия в 2 *мм* способна предотвращать в течение 40 сек. разогрев стенок камеры сгорания до т-ры разложения лака (~250°). При этом т-ра горения газов принята равной 2250°. Я. Матлис

**34456. Цинковая пыль в качестве пигмента в антикоррозионных покрытиях.** Хохвебер (Zinkstaub als Pigment in Korrosionsschutzanstrichen. Hochweber M.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, **23**, № 6, 169—174 (нем.; рез. франц.)

На основе критич. разбора теории и практики вопроса дан ряд практич. указаний по использованию цинковой пыли в лакокрасочных покрытиях. Г. Цейтлин

**34457. Маркировочные краски для дорог.** Улрик (Better traffic paints mean safer highways. Ullrich R. D.), Amer. Paint J., 1957, **41**, № 33, 88—89, 92, 94, 96, 101 (англ.)

Приведены некоторые составы маркировочных красок для дорог. Хорошими свойствами обладают краски на основе алкидных смол на соевом масле с введением титаната кальция, силиката магния, $CaCO_3$, толуола и гексана, при добавлении стабилизатора и в-ва против оседания. Б. Шемякин

**34458. Процессы окисления и пленкообразования в высыхающих маслах.** Кауфман (Oxydation und Verfilmung trocknender Öle. Kaufmann H. P.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 3, 153—162 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Библ. 55 назв. Г. Ц.

**34459. Повышение высыхающей способности растительных масел посредством обработки их фурфуролом.** Ригамонти, Спаккамела-Маркетти (Aumento della siccatività di oli vegetali mediante trattamento con furfurolo. Rigamonti R., Spaccamela Marchetti E.), Chimica e industria, 1957, **39**, № 4, 261—264 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Полувысыхающие и высыхающие масла (масла виноградных косточек, рапса, хлопка, сои и льна) нагревали в отсутствие воздуха в течение 8 час. до 90

и 140° в смеси с 5—30% фурфурола (I); по окончании нагревания I отгоняли с водяным паром, а масло подвергали испытанию на скорость высыхания на стеклянных пластинках, с добавлением или без добавления сиккативов. Было показано, что в результате этой обработки скорость высыхания масел повышается на 50% и более. В процессе обработки происходит частичное осмоление I, что вызывает некоторое потемнение масла. Однако такое потемневшее масло легко подвергается отбелке обычными средствами. Спектрофотометрич. методом было показано, что I вызывает изомеризацию содержащихся в жирах линолевой и линоленовой к-т в соединения с конъюгированными двойными связями. Обсуждаются также другие гипотезы, объясняющие повышение высыхающей способности масел под влиянием обработки I.
А. Верещагин

34460. **Экономические пути получения высыхающих масел.** Кнопф (O próbach otrzymania olejów oszczędnosciowych. Knopf M.), Przem. chem., 1956, **12**, № 1, 18—23 (польск.)

На основании литературных данных приводится объяснение процессов полимеризации высыхающих масел и обсуждаются проведенные автором попытки получения масел с низкой вязкостью и с малым кислотным числом, путем термич. полимеризации без продувания воздуха.
K. Butkiewicz

34461. **Органические соединения алюминия в высыхающих маслах.** Вейсс (Organische Aluminium — Verbindungen in trocknenden Ölen. Weiss Josef), Dtsch. Farben-Z., 1957, **11**, № 7, 271—279 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор литературы по применению органич. соединений алюминия в масляных лакокрасочных материалах. Разобрана теория вопроса. Библ. 49 назв.
Г. Цейтлин

34462. **Варка олифы «оксоль» при 200—220°.** Варламов В. С., Премет Г. К., Иванова Т. М., Абкина Н. А., Стяжкина А. Г., Нассибулова Ф. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1957, вып. 16, 108—109

Произведены опытные варки олифы «оксоль» из гидратированного подсолнечного масла продувкой воздухом при 160, 200 и 240°. Показано следующее: 1) у масел, окисленных при указанных т-рах, не наблюдается значительной разницы в величинах кислотного и йодного чисел и числа омыления; 2) пленки олиф, изготовленных при этих т-рах, мало отличаются по твердости, обратимости и плавкости при нагревании; 3) олифы, полученные при более высокой т-ре, содержат меньше кислорода и при высыхании присоединяют его в большем кол-ве, что указывает на лучшее качество олиф; 4) цвет олиф, полученных при более высокой т-ре, соответствует технич. условиям; 5) при испытании суриковых покрасок по железу в везерометре установлена коррозия железа на 35, 2 и 5% для олиф, изготовленных соответственно при 160, 200 и 240°.
Г. Фрид

34463. **Сравнительная оценка качества масляных олиф.** Премет Г. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1957, вып. 16, 87—96

Испытаны свойства пленок 27 образцов олиф и их устойчивость в везерометре и при атмосферных испытаниях. Показано следующее: 1) по механич. прочности пленок лучшими показателями обладают натуральная льняная олифа, касторовая и олифы с применением тунгового масла; 2) лучшей атмосфероустойчивостью обладают олифы — натуральная льняная полимеризованная, глифталевая, глифталевая на окисленном масле, натуральная льняная и олифы на смеси соевого и тунгового масел; 3) пониженной атмосфероустойчивостью обладают олифы «оксоль» из полувысыхающих масел (за исключением «оксоль» рыжиковой), касторовая, оксиполимеризованная и натуральная соевая олифы; 4) наиболее высокой водостойкостью отличаются пленки глифталевой и касторовой олиф и олиф из смеси соевого и тунгового масел. Пленки натуральной льняной олифы в воде набухают. Пленки натуральной соевой олифы неустойчивы к воде. Пленки олифы «оксоль» постепенно выщелачиваются водой, сохраняя адгезию. Из олиф «оксоль» наиболее водостойка «оксоль» рыжиковая.
Г. Фрид

34464. **Научные и технические проблемы в области сиккативов.** Баккер (Über wissenschaftliche und technische Probleme auf Sikkativ — Gebiet. Bakker J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 3, 170—173 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Разобрано различие процессов сушки льняного и тунгового масел, дана теория процессов, указаны некоторые практич. вопросы, связанные с использованием сиккативов.
Г. Цейтлин

34465. **Поверхностноактивные вещества в лакокрасочной и смежных отраслях промышленности.** Мур, Белл (Surfactants in the paint and allied industries. Moore C. D., Bell Maurice), Paint Technol., 1957, **21**, № 237, 199—203 (англ.)

Поверхностноактивные в-ва (I) в лакокрасочную пром-сть были введены недавно. Описано строение, свойства и общие теоретич. основы применения I для стабилизации уменьшения поверхностного натяжения, улучшения смачиваемости, предотвращения хлопьеобразования лакокрасочных материалов, а также для получения эмульсионных красок, полировальных составов и т. п.
Д. Шемякин

34466. **Реакция акрилонитрила и фумаронитрила с α- и β-элеостеаратами. Пластифицирующие свойства *н*-бутиловых эфиров аддуктов.** Гофман, О'Коннор, Мань, Бикфорд (The reaction of acrylonitrile and fumaronitrile with alpha- and beta-eleostearates. Plastizer properties of the n-butyl esters of the adducts. Hoffmann Joan S., O'Connor R. T., Magne Frank C., Bickford W. G.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 9, 410—414; Paint Ind. Mag., 1957, **72**, № 3, 8, 10, 15, 86—87 (англ.)

Акрилонитрил (I) и фумаронитрил (II) использовались в качестве диенофильных соединений в р-ции Дильса-Адлера с *н*-бутиловыми эфирами α- и β-элеостеариновых к-т. Определяли ИК- и УФ-спектры I и II и полученных продуктов р-ции (аддуктов). Аддукты испытывались в качестве пластификаторов (III) для виниловых смол и сравнивались с диоктилфталатом (IV). Установлено, что аддукты II по совместимости со смолами превосходят аддукты I, которые дали удовлетворительные результаты лишь в качестве вторичных III, т. е. добавок к другим III. Добавление I уменьшает летучесть в образцах, пластифицированных IV или повышает модуль упругости и стойкость к действию низких т-р у образцов, пластифицированных трикрезилфосфатом (V). Вместе с тем пластифицирующие свойства IV и V от добавки I не ухудшаются.
М. Гольдберг

34467. **Пластификаторы на основе эпоксидных эфиров жирных кислот. Приготовление и свойства.** Гринспан, Голл (Epoxy fatty acid ester plasticizers. Preparation and properties. Greenspan Frank P., Gall Ralph J.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1956, **33**, № 9, 391—394 (англ.)

Рассмотрены способы приготовления и свойства пластификаторов из эпоксидных эфиров жирных к-т. Являясь хорошими мягчителями для виниловых смол, эпоксидные эфиры жирных к-т оказывают стабилизирующее действие на полихлорвиниловые смолы, за-

меняя наполовину (а иногда полностью) дорогостоящие металлич. стабилизаторы. Приготовлены также эпоксидные пластификаторы на основе смеси моно- и диглицеридов жирных к-т. А. Вавилова

34468. **Изобутиловый спирт и его эфиры. Скартабелли** (L'alcole isobutilico ed i suoi esteri. Scartabelli Alessandro), Pitture e vernici, 1956, 12, № 6, 399—403 (итал.)

Показано, что качество лаков не изменяется в случае замены бутилацетата и дибутилфталата, соответственно изобутилацетатом и ди-*изо*-бутилфталатом. Показана экономич. и технологич. выгода этой замены. И. Матвеева

34469. **Бутиловый и изобутиловый спирты и их эфиры. Пьянтанида** (Gli alcoli butilici, normale ed iso, a relativi esteri. Piantanida Cesare), Pitture e vernici, 1957, 13, № 1, 41—44 (итал.)

Показано, что изобутиловый спирт и его ацетат не могут быть полноценными заменителями бутилового спирта и бутилацетата в произ-ве лаков вследствие более низкой т-ры кипения и в 2 раза большей скорости испарения (что является причиной дефектов пленки). И. Матвеева

34470. **Роль эмульгирующегося полиэтилена в мастиках для пола. Кларк** (Role of emulsifiable polyethylene polymer in floor waxes. Clark Robert E.), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 9, 141—144 (англ.)

Мастики для пола высокого качества получают на основе эмульгирующегося полиэтилена с низким мол. весом и т. пл. ~ 100°, или на основе смеси его с различными смолами. В качестве эмульгаторов добавляют амины (напр., моно-, ди- или триэтаноламин и др.). Приводятся рецептуры и технология получения различных мастик. Л. Чернина

34471. **Антикоррозионное применение эпоксидных смол. Николсон** (Anti-corrosive applications of «Epikote» resins. Nicholson David H.), Corros. Technol., 1956, 3, № 1, 4—7, 18 (англ.)

Указаны способы нанесения эпоксидных покрытий, приведены примеры их использования при защите от коррозии оборудования на курорте с минер. водами, содержащими соли, радиоактивные в-ва и сернистые соединения, на з-дах по переработке свинины, при окраске внешней стороны насосов, перекачивающих 15—30%-ные р-ры NaOH, насосов и моторов, работающих в присутствии $SO_2$, в тропич. условиях, на пивоваренных з-дах, а также в случаях, где помимо коррозионной стойкости от покрытий требуется еще абразивостойкость. М. Гольдберг

34472. **Распылительные камеры и сушильные устройства для ремонтной окраски. Бруст** (Spritz- und Trockenanlagen für den Reparaturbetrieb. Brust Otto), Industrie — Lackier — Betrieb, 1957, 25, № 7, 179—181 (нем.)

Описание известных типов оборудования. Г. Цейтлин

34473. **Аэрозольное распыление защитных и малярных красок. Генцш** (Sprühpackungen für Schutz- und Anstrichmittel. Genzsch Erwin O.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, 25, № 5, 119—122 (нем.)

Кратко описаны принцип действия и основные преимущества современных аэрозольных распыливающих устройств. Для распыления применяют светлые лаки на основе нитроцеллюлозы, масляных алкидных смол, винильных композиций, акриловых смол, силиконов и др., протравные составы, бронзы (алюминиевая, золотая, серебряная), различные пигментированные краски. Г. Цейтлин

34474. **Распыление полиуретанов. Форнуолл** (Spraying polyurethanes. Fornwall Harold C.), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 4, 51—54, 109 (англ.)

Сообщается о способе нанесения нестойких, быстро желатинирующих лакокрасочных составов с помощью спец. распыливающей аппаратуры фирмы Девильбисс, позволяющей смешивать составные части лака, а также катализаторы отверждения, непосредственно перед нанесением, прямо в головке распылителя. Б. Шемякин

34475. **Автоматическое оборудование для окраски окунанием и сушки. Шнейдер** (Automatic dipping and drying equipment. Schneider Marvin), Organ. Finishing, 1957, 18, № 4, 13—15 (англ.)

Приведено описание автоматич. установки для нанесения покрытий способом окунания и их сушки, снабженной непрерывной высокоскоростной конвейерной системой и занимающей небольшую площадь. Б. Шемякин

34476. **Окраска станков. Шнейдер** (Lackierung von Werkzeugmaschinen bei der Alzmetall, Altenmarkt/Alz. Schneider Gg.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, 25, № 12, 337—338 (нем.)

34477. **Защитные покрытия для полистирола. Снайдер, Мартин, Уилкинсон, Вуд** (Protective coatings for polystyrene. Snyder J. A., Martino C. F., Wilkinson J. R., Wood E. H.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 10, 252, 254, 425 (англ.)

Для повышения атмосферостойкости изделий из полистирола рекомендуется покрывать их тонкой защитной пленкой (толщиной 2,5—12,5 μ) лака на основе полиметилметакрилата, содержащего экранирующее (светофильтрующее) в-во «унивул 400» (состав в-ва не указан). Л. Песин

34478. **Инфракрасные лучи для быстрой сушки синтетических лаков. Кальперс** (Infrarot — Strahlen zum Schnelltrocknen von synthetischen Lacken. Kalpers H.), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 5, 179—181 (нем.)

Описаны устройства для сушки лаков ИК-лучами, приведены их фотоснимки. Г. Цейтлин

34479. **Обжиг пламенем как способ очистки поверхности. Виганд** (Flammentzunderung als Oberflächenreinigungsverfahren. Wiegand H.), Farbe und Lack, 1957, 63, № 6, 290—294 (нем.)

Способ очистки обжигом основан на том, что окалина значительно менее теплопроводна, чем сталь, и поэтому ее слой при нагревании расширяется сильнее и отскакивает. Процесс очистки зависит от строения окалины, от многочисленных факторов, определяемых практикой — разницы коэф. расширения окалины и поверхности стали, расстояния горелки от окалины и ее наклона к поверхности и скорости перемещения. Г. Цейтлин

34480. **Фосфатирующие составы, применяемые при окраске алюминия. Луфт** (Fosfatanti impiegati quali sottofondi per la verniciatura dell'aluminio. Luft G.), Ind. vernice, 1957, 11, № 4, 85—88 (итал.)

Проведено сравнение эффективности различных фосфатирующих и пассивирующих составов, применяемых перед окраской Al-поверхности. Л. Песин

34481. **Объемное определение фталевого ангидрида в алкидных смолах. Бринк** (Volumetric determination of phthalic anhydride in alkyd resins. Brink A.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 5, 361—364 (англ.)

Метод основан на омылении алкидной смолы (I) спирт. р-ром KOH, выделении свободных эфирных к-т, путем добавления отмеренного избытка стандартной к-ты, экстрагировании свободных жирных к-т с помощью $CCl_4$ и титровании водн. р-ра, содержащего фталевую к-ту, стандартным р-ром щелочи. Получаются результаты, воспроизводимые, но несколько завышенные сравнительно со стандартным весовым методом. Метод вполне пригоден для анализа р-ров I,

содержащих фталевый ангидрид, и не применим для р-ров I, содержащих другие смолы, напр., мочевино- или меламиноформальдегидные смолы, нитроцеллюлозу и т. д.
Б. Шемякин

34482. **Реологические явления в лаках. Тален** (I fenomeni reologici delle vernici. Talen H. W.), Pitture e vernici, 1956, **12**, № 9, 605—610 (итал.)

Описаны и рассмотрены основные типы вискозиметров применяемых в лакокрасочной технологии (ротационный, ленточный и стержневой); обсуждены результаты исследования тиксотропии лаков, проведенные рядом авторов, а также описаны методы оценки малярных свойств лаков. Библ. 14 назв. Предыдущее сообщение РЖХим, 1957, 35990.
Л. Песин

34483. **Адгезия и клеящие вещества. Лонг, Уайтмарш, Юань-Вэй-лян** (Adhesion and adhesives. Long J. S., Whitemarsh C., Yuan Wei-Liang), Offic. Digest., 1956, **28**, № 383, 1231—1244; Amer. Paint. J., 1956, **41**, № 8, 112, 114, 118, 120, 122, 124, 126, 128, 130 (англ.)

Исследовали возможность использования весов Ленгмюра для измерения адгезии (А) различных в-в к гидрофильным поверхностям. Опыты проводили с тремя типами в-в: производными абиетиновой к-ты, соединениями нафталина и полярными алифатич. соединениями; различные представители каждого типа различались по характеру полярных групп (напр., —OH, —COOH, —$NH_2$, —$CONH_2$, —CHO, —C=O и т. д.), что давало возможность определить влияние последних на величину А. Усовершенствована методика работы на весах Ленгмюра. Величина А уменьшается с повышением т-ры. А обычно повышается по мере окисления связующего или присоединения им дополнительных полярных групп. Наблюдались различия в величине А у масла, окисленного на поверхности, и у масла, через которое продували воздух при несколько повышенных т-рах. Величина А эпоксидных смол очень велика, при этом А больше у смол с небольшим мол. весом и уменьшается с увеличением мол. веса. Дан примерный расчет величины А на основе результатов проведенных измерений и приведены численные значения А для различных в-в.
С. Иофе

34484. **Определение малых количеств изоцианатов в полиуретановых смолах и покрытиях. Навяжская Э. А.**, Хим. пром-сть, 1956, № 7, 432—433

Разработан потенциометрич. метод анализа для определения малых кол-в изоцианатов (I), основанный на взаимодействии I с диэтиламином в р-ре циклогексанона. Для связывания избытка диэтиламина добавляется 25 *мл* 0,1 н. р-ра HCl, избыток которого оттитровывают потенциометрическим 0,1 н. р-ром NaOH. Применяя этот метод, можно определять десятые доли *мг* свободного I в покрытиях, а также изучать полимеризационные процессы, происходящие в покрытиях.
Т. Кастерина

34485. **Исследование основных свойств лакокрасочных покрытий. Брюнт** (Fundamenteel Verfonderzock. Brunt N. A.), Verfkronick, 1955, **28**, № 3, 59—65 (гол.)

Обзор современных методов исследования физ.-мех. и хим. свойств лакокрасочных покрытий их теоретич. интерпретация.
Л. Песин

34486. **Влияние химически загрязненной атмосферы на высыхание лакокрасочных покрытий. Ваничек, Цивин, Таборский** (Vliv chemicky znečištěného ovzduší na zasychání nátěrů. Vaníček Otakar, Civín Vladimír, Táborský Václav), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 5, 273—276 (чешск.; рез. русск., англ.)

В результате исследования скорости высыхания 14 образцов лакокрасочных покрытий в атмосфере, содержащей (в об.%): 0,1 $SO_2$, 0,001—0,002 HCl; 0,01 $H_2S$; 0,5 $NH_3$, найдено, что эти хим. загрязнения не оказывают заметного влияния на скорость высыхания масляно-алкидных эмалей (пигмент литопон + ZnO и др.), эмалей на основе смеси (2 : 3) хлоркаучука и масляной алкидной смолы (пигмент Zn — желтая + + тальк и др.), хим. грунтовки на основе $H_3PO_4$ + поливинилбутираль (пигмент $ZnCrO_4$ + тальк), эмалей на основе сополимера винилхлорида и винилацетата (пластификатор трикрезилфосфат, пигмент — Pb-сурик); скорость высыхания покрытий масляных эмалей, пигментированных Pb-суриком, в такой атмосфере резко понижается.
Л. Песин

34487. **Основы работы с жидкостями. Дейвис** (Principles of fluid handling. Davis H. G.), Paint Manufact., 1957, **27**, № 5, 179—180, 182 (англ.)

Рассматриваются вопросы хранения, транспортировки и измерения жидкостей соответственно предъявляемым к ним требованиям, причем это может быть ограничено не только такими жидкими в-вами, как р-рители и связующие, но и применено к другим жидким средам. Приведен краткий обзор рекомендуемого для лакокрасочных предприятий оборудования.
Б. Шемякин

34488. **Количественное измерение жидких материалов при помощи счетчика с вытесняющим механизмом. Манкин** (Positive displacement metering. Mankin Paul), Paint and Varnish Prod., 1957, **47**, № 2, 31—34 (англ.)

Приведены схемы действия шести основных типов счетчиков с вытесняющими механизмами, и указана зависимость выбора наиболее подходящего типа счетчика от условий его применения и свойств лакокрасочных продуктов.
Б. Шемякин

34489. **Указания по эксплуатации распылительных кабин с гидрофильтрами и лаковых сушильных камер. Эйзенман** (Hinweise zur Benutzung von wasserberieselten Spritzkabinen, Trockenräumen und Lacktrockenöfen. Eisenmann Eugen), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, **25**, № 6, 155—157 (нем.)

Приведены технич. данные указанного оборудования, выпускаемого машиностроительной фирмой Эйзенман в Штуттгарте, описаны методы контроля и правила безопасной и высокопроизводительной работы.
Г. Цейтлин

34490. **Каталитическое сжигание паров органических растворителей в цехах лакировки проволоки. Радо** (Katalytisches Verbrennen von Dämpfen organischer Lösungsmittel in der Lackdrahtfabrikation. Rado W. A.), Draht, 1957, **8**, № 6, 221-222 (англ.)

Сжигание паров преследует очистку отходящего воздуха и, одновременно, использование получаемого тепла. Каталитич. сжигание представляет собой процесс окисления при низких т-рах. Для легко испаряющихся р-рителей каталитич. р-ция идет при 200—260°, а для труднолетучих — при 370—400°. Процесс идет в каталитич. аппарате «Элекс». Даны описание конструкции элемента и правила его эксплуатации (катализатор не указан).
Г. Цейтлин

34491. **Радиоактивные изотопы и их применение в полиграфии. Рейтер** (Radioaktive Isotope und ihre Anwendung in der Polygrafie. Reuter), Druck und Reprod., 1957, **6**, № 5, 65—69 (нем.)

В полиграфии радиоактивные изотопы применяются для контроля равномерности распределения в-в, измерения толщины пленки, для устранения электростатич. зарядов. Описаны техника работы и меры безопасности.
Г. Цейтлин

---

34492 К. **Краски и технология. Справочник. Графф** (Farbe und Technik. Ein Handbuch. Graff Kurt. Uelzen, Becker, 1957, 158 S., ill., 17.80 DM) (нем.)

---

**34493 П. Способ получения высыхающих углеводородных масел. Блок** (Verfahren zur Herstellung von trocknenden Kohlenwasserstoffölen. Bloch Herman Samuel) [Universal Oil Products Co.]. Пат. ФРГ 880299, 22.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **126**, № 21, 4945 (нем.)]

Комплексное соединение, полученное взаимодействием углеводородов со смешанным катализатором полимеризации (HF или галогениды металлов), обрабатывают несмешивающимся с ним инертным, кипящим ниже 250° р-рителем с целью полного удаления высококипящих насыщ. углеводородов. Комплексное соединение, полученное р-цией полимербензина с HF, экстрагируют петр. эфиром и непосредственно после этого гидролизуют. Полученное масло за 6 дней превращается в твердую пленку. Н. Фрумкина

**33494 П. Сополимеры этерифицированных фенольных смол и соединений, содержащих винилбензольную группировку. Гаррисон** (Copolymers of phenolic resin esters and compounds containing a vinyl-benzene nucleus. Harrison Stuart A.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2731428, 17.01.56

Для получения сополимеров применяют этерифицированные высшими жирными к-тами фенолформальдегидные смолы (I) и соединения (II), содержащие винилбензольную группировку (напр., стирол, α-метилстирол, винилтолуол и т. п.). Для получения I можно брать фенол или алкил- или арилзамещ. фенолы, в которых заместитель содержит 1—8 атомов C (напр., *п-трет*-бутилфенол, или орто- или пара-замещенные фенилфенолы). I получают конденсацией, в присутствии кислых катализаторов, исходных компонентов в соотношении 2—3 моля $CH_2O$ на 4 моля фенола (при получении смол из замещ. фенолов $CH_2O$ можно применять в эквимолярном кол-ве или в избытке). I должны содержать 4—10 фенольных ядер в молекулах полимергомологов и должны иметь миним. кол-во свободных метилольных групп, чтобы в процессе этерификации жирными к-тами не происходило значительного увеличения мол. веса смол, за счет дальнейшей конденсации. В качестве жирных к-т можно применять смеси непредельных к-т, высыхающих или полувысыхающих масел (льняного, тунгового, периллового, ойтисикового, соевого и др.), а также отдельные фракции этих к-т или индивидуальные к-ты, выделенные из этих смесей. Этерификацию I жирными к-тами проводят при 200—275° с катализатором с таким расчетом, чтобы 70—100% гидроксильных групп в фенолах было этерифицировано. Полученный продукт этерификации сополимеризуют со II, причем кол-во II берут равным 5—40% (оптимально — 15—30%) от веса этого продукта. Получаемые сополимеры растворимы в обычных лаковых р-рителях (уайт-спирит, скипидар, толуол и т. п.) и при добавке сиккатива высыхают на воздухе, образуя прочные, водо- и щелочестойкие пленки. Пример. Фенол (4 моля) и $CH_2O$ ($2^2/_3$ моля) в виде формалина нагревают до 100° в течение 10 час., в присутствии катализатора — щавелевой к-ты. Смолу обрабатывают при 310° при 0,2 *мм* давления, для отгонки непрореагировавшего фенола и низкомолекулярных продуктов конденсации, и этерифицируют к-тами соевого масла при 235°, беря к-ты в 25%-ном избытке и применяя трифенилфосфит в качестве катализатора. После окончания этерификации (примерно, через 10 час.) избыток к-т отгоняют при 275° и 1 *мм* давления. Полученный продукт (100 ч.) сополимеризуют со стиролом (20 ч.) и α-метилстиролом (10 ч.) в присутствии гидроперекиси кумола (0,6 ч.) при т-ре 160—240° в течение 3—6 час. Избыток стирола отгоняют, нагревая до 240° при 0,5 *мм* давления. М. С.

**34495 П. Композиции и способы их получения. Уассерман** (Compositions of matter and methods and steps of making and using the same. Wasserman David) [The Harver Corp.]. Пат. США 2739955, 27.03.56

Патентуется продукт алкилирования или арилирования смолы, полученной из алкенилфенола (алкенильный заместитель содержит 14—28 атомов C) и формальдегида и растворимой в смеси (1 : 1) толуола и *н*-бутанола. Напр., смесь 1200 *г* карданола (фенолы из анакардового масла с ф-лой *м*-$RC_6H_4OH$, где R-алкенил с 15 атомами C), 216 *г* 36%-ного $CH_2O$ и 20 *г* конц. $NH_3$ кипятят 1,5 часа и обезвоживают смолу под вакуумом (130°/20 *мм*). 314 *г* смолы растворяют в 500 *мл* 95%-ного спирта и 100 *мл* бутанола, добавляют 90 *г* аллилхлорида и р-р 61 *г* KOH в 150 *мл* спирта кипятят 42 часа, охлаждают до 30—40°, вводят р-р 5,6 *г* KOH в 20 *мл* спирта, добавляют 15,4 *г* диэтилсульфата и кипятят еще 3 часа. Далее отгоняют этанол (~500 *мл*), оставшийся бутанольный р-р смолы промывают трижды горячей водой порциями по 300 *мл* и удаляют р-ритель и воду в вакууме. Получают вязкое масло, которое высыхает на воздухе при ~ 20° в присутствии сиккативов и образует хорошие покрытия. А. Жданов

**34496 П. Получение модифицированных алкидных смол** (Preparation of modified alkyl resins) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 738096, 5.10.55

Модифицированные алкидные смолы получают, нагревая поликарбоновые к-ты или их ангидриды (фталевую, янтарную, глутаровую, себациновую, адипиновую, пимелиновую, азелаиновую или трикарбаллиловую), многоатомные спирты (этилен-, диэтилен-, триметилен-, тетраметилен- или пентаметиленгликоли, арабит, адонит, маннит, сорбит, дульцит, пинакон, глицерин, пентаэритрит, дипентаэритрит), высыхающие или полувысыхающие масла (соевое, льняное, дегидратированное, касторовое, перилловое, ойтисиковое, сафлоровое), их к-ты или моноглицериды, в отсутствие заметных кол-в других полуфункциональных органич. к-т, с последующим добавлением к продукту, имеющему кислотное число < 30, смеси стирола или замещ. стирола (стирола, α-метил-, α-хлор-, *о*-метил-, *п*-метил-, *м*-метил-, 2,4-диметил-, 2,4,5-триметил-, *п*-этил-, *о*-бром-, 2,4-бром-4-этил-, *п-изо*-пропил-, *п*-хлор- или 3,4-дихлорстирола) и акрилонитрила (метил-, этил-, α-этил и α-хлоракрилонитрила) и проведением р-ции в присутствии инициаторов полимеризации (гидроперекисей кумола и *трет*-бутила, 2,2′-*бис*-[*трет*-бутил-перокси]-бутана, перекисей ди-*трет*-бутил-*трет*-бутилпропил- и *трет*-бутилпентаметилэтила) в инертном р-рителе до получения 60%-ного р-ра, имеющего вязкость 1,40—98,5 *пуаз* (при 25°). Общее кол-во вводимых мономеров составляет 15—60% от общего веса алкидной смолы и мономеров. Весовое соотношение стирола и акрилонитрила лежит в пределах 19 : 1—1 : 1. При модификации нагревание продолжается до получения смолы с вязкостью 3,0—36,2 *пуаз*. В качестве инертной жидкости могут использоваться ксилол, толуол, нафта с высокой т-рой вспышки. Напр., алкиды на основе фталевого ангидрида и глицерина нагреваются совместно со стиролом и акрилонитрилом в присутствии гидроперекиси *трет*-бутила с обратным холодильником. При применении смол в качестве покрытий к ним могут добавляться пигменты и сиккативы-нафтенаты Co и Pb. Б. Киселев

**34497 П. Сополимеры винилацетата и винилхлорида** (Vinyl acetate chloride copolymers) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 738883, 19.10.55

Синтетическая смоляная композиция для покрытий состоит из сополимера винилхлорида — винилацета-

та, алкидной смолы и полиизоцианатов. Сополимер содержит 5—40% винилацетата и имеет приведенную вязкость в циклогексаноне при 20° в пределах 0,2—1,25 (рекомендуется 0,4—0,7) и может быть частично гидролизован, до содержания гидроксильных групп 2—10%. Алкидная смола представляет продукт конденсации адипиновой, себациновой, фталевой к-ты (или ее ангидрида) с глицерином, этиленгликолем, сорбитом, пентаэритритом, диэтиленгликолем, бутиленгликолем, триметилолпропаном или смесью этих в-в. В композиции могут применяться полиизоцианаты этилен-, гексаметилен-, *м*-фенилен- или толуилен-2,4-диизоцианат, толуол-2,4,6-триизоцианат или трифенилметан-4,4,4-триизоцианат, аддукт полиизоцианата и бисульфита, продукт р-ции полиизоцианата и сложных эфиров ацетоуксусной к-ты или фенилуретана. Покрытие получают из композиции при добавлении р-рителей (циклогексанона, метилизобутилкетона, метилэтилкетона, этилацетата), разбавителей (бзл., ксилола), пигментов (двуокиси, титана, окиси железа, сажи, литопона), наполнителей (каолина, баритов). Б. Киселев

**34498 П. Производство влагостойких, герметизирующих при нагревании пленок** (Manufacture of moisture-proff. heatsealable films) [British Cellophane, Ltd]. Англ. пат. 731630, 8.06.55

Жидкая влагостойкая пленкообразующая композиция состоит из пленкообразующего сополимера винилиденхлорида, растворимого в органич. р-рителях, сравнительно малого кол-ва воска, растворенного в летучем органич. р-рителе (метилэтилкетоне, смесях толуола и метилэтилкетона, тетрагидрофурана или диоксана) или смеси р-рителей, содержащих в форме тонкой дисперсии также малое кол-во производных алкиламинов, имеющих в алкильном радикале 10—16 атомов С и бентонита. Сополимер может быть получен полимеризацией смеси винилиденхлорида и одного или более соединений: акрилонитрила, метакрилонитрила, винилхлорида, винилацетата, акрилата или метакрилата, цитроновой к-ты или ангидрида, итаконовой к-ты или ангидрида или мезаконовой к-ты. В качестве воска могут использоваться карнаубский, спермацетный, канделильский или пальмовый воск, гидрированное касторовое масло, бензилстеарат, пентаэритритдистеарат или тетрастеарат и *н*-октадецилстеарат. Содержание воска, вводимого в композицию, равняется 0,1—5 вес.% и производных бентонита 0,5—3% от веса сухого остатка композиции. Б. Киселев

**34499 П. Способ получения пеноподобной, удерживающейся на вертикальной поверхности дерева протравы.** **Вейсбах** (Verfahren zur Herstellung einer schaumförmigen, an senkrechten Flächen nicht ablaufenden Holzbeize. **Weissbach Richard**) [Gertrud Margot Weissbach, Hannelotte Buhner, Hanswerner Weissbach, Jutta Olga Weissbach, Hannelotte Weissbach]. Пат. ФРГ 954291, 13.12.56

Для получения пеноподобной протравы к сплавленной смеси воска (напр. синтетического) и смолы (напр., естественной смолы) прибавляют при размешивании водн. р-р соды в кол-ве, достаточном для омыления и образования густой массы, которую дальнейшим добавлением кипящей воды превращают в полутвердую пенистую эмульсию и добавляют в последнюю водн. протраву в виде растворенных в воде красителей и наполнителей, после чего при тщательном перемешивании добавляют водн. р-р $NH_3$. Обработку дерева можно проводить смазыванием, погружением и обрызгиванием, причем протрава не стекает при вертикальном положении ствола, ложится равномерно, обработанное дерево быстро высыхает. Пример. 5,2 *кг* твердого (или мягкого) воска сплавляют при 100° с 4,6 *кг* смолы, к сплаву при непрерывном размешивании прибавляют кипящий р-р 1,2 *кг* соды в 22 *кг* воды; полученную густую массу разбавляют 57 *кг* кипящей воды, прибавляют горячий водн. р-р 0,5 *кг* растворимого в воде красителя, напр. пигментного, и 9 *кг* наполнителя и при тщательном размешивании 0,5 *кг* водн. р-ра $NH_3$. Ю. Вендельштейн

**34500 П. Состав для покрытия.** **Уэлш** (Coating composition. **Welch John B.**) [Spring Packing Corp.]. Пат. США 2733170, 31.01.56

Патентуется структура покрытия, получаемого с использованием данных патентов США 1577890, 2333189 и 2523626, состоящего из чередующихся сравнительно тонких (0,089—0,10 *мм*) огнезадерживающих, пенообразующих красочных слоев, в состав которых входят протеин, пенообразующий ингредиент, связующее, и сравнительно толстых (3,17—15,85 *мм*) слоев из пластичного битумного (асфальтового) электроизоляционного материала и пробки. Применение сочетаний двух таких слоев дает результаты не получаемые с каждым патентованным составом по отдельности. Покрытия по новому способу защищают не только от огня, но и от коррозии. Способ особенно ценен для защиты нефтяных и масляных хранилищ-емкостей. Б. Шемякин

**34501 П. Копировальная металлсодержащая и гектографическая бумага.** (Metal-filled carbon paper and hectographic paper) [Akt-Ges für Papier und Bürobedarf]. Англ. пат. 736745, 14.09.55

Для бесцветного компенсационного покрытия копировальных бумаг всех сортов и бумаг для гектографич. целей, которые получают на содержащей металлич. (Al, бронза) пудру бумажной основе, применяют воск, естественные или искусств. смолы, шеллак, хлоркаучук или другие материалы. Б. Шемякин

**34502 П. Состав для смывания китайских чернил с кальки.** **Гадо** (Formule effaçant l'encre de Chine sur le papier calque. **Gadot Marcel-Eugène**). Франц. пат. 1115934, 2.05.56

Предлагаемый состав назван чайнавором и состоит из спирта (95°), камфоры, глицерина, водного р-ра аммиака. Н. Аграненко

---

**См. также:** Материалы майского Пленума ЦК КПСС 31307, 31308. Изотактические полимеры, обзор 34905. Жиры и масла, Обзор 34004. Триглицидные эфиры циануровой к-ты 34425. Смеси полимеров 34370. Эмульсии акриловых смол 34391. Вязкость р-ров: высокополимеров 34882; трибутиратцеллюлозы 34887. ИК-анализ сополимеров 34844. Теория коррозии 32815, 32816. Защита от коррозии 32827, 32854. Подготовка поверхности 32837, 32852. Нанесение покрытий распылением 32849. Противопожарное оборудование химич. з-дов 33022. Взрыв сушилки 33026

## КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

**34503. Резиновая промышленность Австралии.** **Блэквуд** (The Australian rubber industry. **Blackwood R. R.**), Australas. Manufacturer, 1957, Industr. Annual, 210—211 (англ.)

Обзор. М. Л.

**34504. Сушка и копчение натурального каучука. Часть I. Проектирование и работа нестационарных коптилен.** **Рисдон** (The drying and smoking of natural rubber. Part. I. The design and operation of temporary type smoke-houses. **Ridson E. J.**), Quart. Circ. Rubber Res. Inst. Ceylon, 1957, 33, № 1-2, 6—34 (англ.)

**34505. Латексная губка и ее применение путем покрытия. Лепти** (La mousse de latex, ses applications en enduction. Lepetit Francis), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 9, 869—877, 925, 932, 933, 935 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Нанесение латексной губки на натуральные и синтетич. ткани, резину, адгезивы и т. п. придает последним различные свойства: амортизацию ударов, смягчение, влаго- и звукопоглощение, устранение скольжения, водостойкость и т. п., что значительно расширяет области их применения. Описаны принципиальные основы получения и нанесения латексной пены прерывным и непрерывным способами и основные свойства пены (толщина, плотность, цвет) и подложки, а также указаны изделия, изготавливаемые покрытием ткани латексной пеной. Ю. Марголина

**34506. Хлоркаучук. Новак, Фалдик** (Chlorakautschuk. Novák R., Faldík L.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 3, 100—101 (нем.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 49390. В. Ш.

**34507. Рост промышленности и теория действия антиоксидантов и антиозонантов. Ньюби** (Antioxidants and antiozonants. Industrial growth and theory of function. Newby T. H.), Rubber Age, 1957, 81, № 4, 623—624 (англ.)

Обзор истории применения антиоксидантов в резиновой пром-сти и механизма взаимодействия каучука с $O_2$ и $O_3$. М. Х.

**34508. Синтетический каучук. Часть 3. Болам** (Synthetic rubber — Part 3. Bolam S. E.), Plastics, 1957, 22, № 241, 419—422 (англ.)

Обзор. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 6521. М. Л.

**34509. Развитие синтетического каучука в Германии. Бауман** (German synthetic rubber developments. Baumann Paul), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 5, 394—395, 397 (англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. В. Р.

**34510. Некоторые применения неопрена.** (Quelques applications du néoprène. D. N.), Officomatières plast., 1957, 4, № 40, 57—58 (франц.)

Приведены данные по диэлектрич. свойствам неопрена и применению его в произ-ве ремней, трубопроводов и покрытий. Ю. М.

**34511. Масляные каучуки и их технические свойства. Технологическое оформление процесса получения масляного каучука СКС-30АМ. Калаус А. Е., Рабинерзон М. А., Захарченко П. И., Башкатов Т. В., Поляков В. В., Зайцева А. Б.**, Хим. пром-сть, 1957, № 6, 333—342

Описана технологич. схема непрерывного промышленного произ-ва масляного каучука СКС-30АМ (I) (содержание автола-18 14—17%) и методика определения содержания масла в I. По сравнению с серийным каучуком СКС-30А, I содержит больше свободных жирных к-т и золы, поэтому для улучшения качества I и его промывки предлагается заменить применяемый для коагуляции $CaCl_2$ другим электролитом, напр. $MgCl_2$ или NaCl с соответствующей отработкой режима. Полуфабрикаты и смеси из I обладают лучшими конфекционными характеристиками. По прочностным показателям протекторные смеси из I несколько уступают смесям из СКС-30А (хотя соответствуют нормам по ТУ). Шины из I имеют лучшую ходимость, чем шины из СКС-30А на дорогах типа А, Б и В, что связано с пониженным теплообразованием в опытных шинах при многократных деформациях. Л. Золотаревская

**34512. Динамические свойства бутилкаучука. Запп** (The dynamic properties of butyl rubber. Zapp R. L.), Rubber Age, 1957, 81, № 2, 294—296 (англ.)

Приведены данные динамич. испытаний резин из бутилкаучука (БК). Механич. потери возрастают с частотой и уменьшаются с т-рой. Обработка смеси БК с 50 вес. ч. канальной сажи и 1 вес. ч. ускорителя эластопара в резиносмесителе при повышенных т-рах дает резины с меньшим динамич. модулем и с пониженными механич. потерями. БК по сравнению с НК и GR-S имеет меньшую динамич. жесткость и бóльшие механич. потери. Это свойство БК используют при изготовлении резиновых демпферов и амортизаторов. М. Хромов

**34513. Термостойкие механически прочные полиорганосилоксановые резины. Андрианов К. А., Глухова А. И.**, Хим. пром-сть, 1957, № 6, 347—348

На основе кремнийорганич. и органич. полимеров получены новые механич. прочные, теплостойкие блокполимеры. Сопротивление разрыву резин (Р) из новых блокполимеров с содержанием наполнителя 55—83% достигает 200 *кГ/см²* при относительном удлинении ~ 220%. При старении 10 суток при 350° сопротивление разрыву Р с содержанием наполнителя 55% сохраняется в пределах 100—140 *кГ/см²* при относительном удлинении ~ 150%. При 200° сопротивление разрыву равно ~ 50 *кГ/см²*, относительное удлинение 150%. При 350° сопротивление разрыву Р (24 *кГ/см²*) соответствует прочности обычных кремнийорганич. резин при 20°. Диэлектрич. свойства Р с повышением т-ры изменяются незначительно. Л. Золотаревская

**34514. Свойства полимеров пиперилена. Лившиц И. А., Ильина С. И., Рейх В. Н.**, Хим. пром-сть, 1957, № 6, 342—346

Проведено исследование технологич. и физ.-мех. свойств полимеров пиперилена, полученных полимеризацией в массе (каучук СКП) и в эмульсии (каучук СКП-1). В качестве ускорителя вулканизации в резиновых смесях из СКП наиболее активны комбинации альтакса с вулкацитом AZ или каптакса с тиурамом. Ненаполненные смеси из СКП характеризуются низким сопротивлением разрыву. Наибольший усиливающий эффект в вулканизатах СКП оказывает газовая канальная сажа в кол-ве 40—60 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера. По физ.-мех. и технологич. свойствам смеси из полимера пиперилена не уступают смесям из СКБ. Смеси из СКП-1 практически не отличаются от смесей из СКП по основным физ-мех. и технологич. свойствам, уступая последним по эластичности вулканизатов при 20° и по качеству поверхности резиновой смеси. Л. Золотаревская

**34515. Уплотнение строительных конструкций пленками из оппанола ВА. Даниэль** (Bautenabdichtung mit Oppanol RA-Folie. Daniel W.), Kunststoffe, 1957, 47, № 10, 606—607 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Высокопрочные полиизобутиленовые пленки, наполненные сажей или силикатными наполнителями, полученные из Оппанола В 200, применяют для создания водонепроницаемых уплотнений при сопряжении различных строительных конструкций в туннелях, мостах, метро, жилых домах и т. п. Их легкая склеиваемость и термопластичность обеспечивает изоляцию узлов сложной конфигурации. По нормам пленки должны выдерживать давление воды 3 *атм* 1 час; сопротивление разрыву 15 *кГ/см²*, относительное удлинение 200%. М. Монастырская

**34516. Влияние температуры на скорость истечения сырой резиновой смеси. Барш К. Н.**, Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 9, 92—100

Изучали влияние т-ры и давления на скорость истечения резиновых смесей из СКБ и СКС через каналы различного диаметра, которые удовлетворяли условию сохранения постоянства инварианта $d^{1,7}/L$, где $d$ — диаметр канала, а $L$ — его длина. С повышением

т-ры от 20 до 100° скорость истечения смесей возрастает, а эффективная вязкость и предел текучести уменьшаются, при этом характер кривых скоростей истечения не меняется. Производная скорости истечения по давлению для смесей из СКБ связана с т-рой линейной зависимостью. Характер кривых зависимости скорости истечения от давления у смесей из СКБ и СКС остается одинаковым. См. РЖХим, 1957, 64683.

М. Хромов

34517. **О работе растяжения резины. Кусов А. Б.,** Каучук и резина, 1957, № 4, 5—9

Из диаграмм напряжение — деформация планиметрированием определяли работу растяжения резин. Кривые зависимости работы растяжения от деформации для разных резин налагались друг на друга в одну общую суммарную кривую, выбираемую в области координат, соответствующих мягким резинам. Перемещение кривых производили параллельно осям координат. Величины перемещения как по оси работ, так и по оси деформаций принимаются за некоторые сравнительные характеристики резин. Определяли зависимость этих характеристик от состава резин (типа каучука, содержания наполнителей и пр.), т-ры опыта, времени вулканизации и др. Исследовали также связь между напряжением, отвечающим точке перегиба на кривых напряжение — удлинение, и кривыми работы растяжения.

М. Хромов

34518. **Зависимость напряжение — деформация для каучуков. Мюллер** (Betrachtungen zum Zug-Dehnungs-Verhalten von Kautschuk. Müller F. Horst), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 8, WT197—WT205

Деформация полимеров рассматривается как совместное проявление механич. и тепловых процессов. Тепловой эффект при деформации, а также величина деформации влияют на релаксационные свойства полимеров и на последующий ход кривой напряжение — деформация. Образование шейки у пластиков при холодной вытяжке объясняется влиянием тепловых эффектов. Рост шейки происходит через зону течения и зависит от соотношения кол-ва тепла, образующегося при деформации из-за внутреннего трения, и величины рассеиваемой энергии (отводимой из зоны течения). Теплообразование от внутреннего трения увеличивается со скоростью деформации. При некоторой критич. скорости теплообразование от внутреннего трения оказывается больше рассеиваемой энергии, что ведет к повышению т-ры материала. Если последняя приближается к т-ре размягчения материала, то он подвергается пластич. течению с образованием шейки, где полимер является ориентированным. Измерения т-ры в зоне течения, напр. у поливинилхлорида или полиамидов, показывают существенное ее повышение. Величина миним. критич. скорости растяжения тем больше, чем меньше различие между т-рой растяжения и т-рой размягчения полимера. С увеличением т-ры опыта переход однородной деформации в неоднородную с образованием шейки происходит при больших напряжениях. Диаграмма напряжение — деформация для случая холодной вытяжки имеет максимум, соответствующий моменту образования шейки, после которого напряжение мало меняется. Деформация с образованием шейки в энергетич. отношении является более выгодной, так как она происходит при меньшей затрате работы на внутреннее трение и при меньших напряжениях. Рассмотрена природа и величина теплового эффекта у каучуков. Приведены данные по измерению т-ры в деформируемых полимерах с помощью самозаписывающей аппаратуры, устроенной по принципу газового термометра с электрич. компенсатором.

М. Хромов

34519. **Влияние молекулярного веса каучука на динамические механические свойства резин. Кувшинский Е. В., Фомичева М. М.,** Ж. техн. физики, 1957, 27, № 5, 1011—1028

Изучали влияние на динамич. свойства резин из СКС-30А мол. веса (МВ) каучука (42 000—620 000). Динамич. модуль и эластичность (Э) определяли на маятнике КС (РЖХим, 1957, 49414) при 20°, 60° и 100°. Для характеристики степени вулканизации резин определяли условно-равновесный модуль. Динамич. модуль при 20° и 100° мало зависит от МВ исходного каучука, лишь в области МВ < 100 000 отмечается некоторое его снижение. Э возрастает с увеличением степени вулканизации с увеличением МВ, особенно при 20 и 60°. При 100° Э мало зависит от МВ. При 20° с возрастанием степени вулканизации Э в меньшей степени увеличивается у резин из низкомолекулярных фракций (45 000), чем у высокомолекулярных (133 000). При малой степени вулканизации Э вначале возрастает с МВ, а затем не зависит от него (при 20°, МВ > 200 000 и при 100°, МВ > 300 000). Модуль внутреннего трения падает с нарастанием МВ, наиболее резко при МВ < 150 000. При больших степенях вулканизации Э с т-рой возрастает, а при малых падает. Величина максим. Э у каучуков одинакового МВ не зависит от типа ускорителя. Дано объяснение полученных результатов с точки зрения мол. структуры вулканизата.

М. Хромов

34520. **Влияние соотношения *цис-* и *транс-*структур на физические свойства 1,4-полибутадиенов. Краус, Шорт, Торнтон** (Effect of cis-trans ratio on the physical properties of 1,4-polybutadienes. Kraus Gerard, Short J. N., Thornton Vernon), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 10, 880—883, 885, 887, 889, 891—892. Discuss., 891—892 (англ.)

С помощью стереоспецифич. катализаторов было получено 9 образцов полибутадиенов (П), содержащих 96—98% связей 1,4 и различные кол-ва *цис-* и *транс-*структур (максимум соответственно 95 и 100%). Для сравнения были взяты полибутадиен эмульсионной полимеризации (ЭП) (74,7% *транс-*структуры и 18% связей 1,2), GR-S (56,5 и 13%) и НК. Изменяя дозировку S для разных образцов, получали вулканизаты, наполненные и ненаполненные с одинаковой густотой пространственной сетки и наполненные с разной густотой. С увеличением *транс-*структуры кол-во S, требуемое для получения одинаковой густоты сетки, возрастает. При содержании *транс-*структуры 72—93% образцы частично закристаллизованы уже при 25°, при 100% — напоминают по свойствам полиэтилен. Физ.-мех. свойства в интервале 36—82% *цис-*структуры почти не меняются и аналогичны свойствам ЭП и GR-S, за этими пределами напоминают НК или гуттаперчу. Эластичность постепенно растет с увеличением содержания *цис-*структуры при —10°; при —40° резко падает при 95% *цис-*структуры. Теплообразование на флексометре Гудрича уменьшается с ростом содержания *цис-*структуры. В интервале 20—80% *цис-*структуры П превосходят ЭП по низкотемпературным свойствам. Т-ра хрупкости у П с 72—93% *транс-*структуры —68—63°, у остальных образцов —85°. Сажевые вулканизаты отличаются увеличением эластичности при высоком содержании *транс-*структур (при низких т-рах) и уменьшением разницы в эластичности по сравнению с ЭП и GR-S с ростом т-ры. С ростом густоты сетки вулканизата в *цис-* и *транс-*образцах падает удлинение и теплообразование по Гудричу, растут модули и упругость, сопротивление разрыву проходит через максимум. Исследованнные П превосходят GR-S, ЭП и особенно НК по сопротивлению старению, соотношение *цис-* и *транс-*структур почти не влияет на это свойство. S в сажевых вулканизатах сильно

ускоряет образование поперечных связей при старении. По озоностойкости все П хуже НК.

В. Кулезнев

**34521. Новые данные по физическим свойствам каучука.** Шалламах (Neuere Ergebnisse der Kautschuk-Physik. Schallamach A.), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 6, WT135—WT140 (нем.)

Обзор последних работ лабораторий Британской исследовательской ассоциации производителей каучука. Рассмотрены работы автора, Мулинза, Ривлина и др. по эластичности, истиранию и сопротивлению раздиру. Кратко рассматривается механизм указанных явлений и влияние на них активных наполнителей. Библ. 11 назв.

М. Хромов

**34522. Экспериментальные исследования эластичности каучука.** Хайм (Cercetări experimentale privind elasticitatea cauciucului. Haim E.), Ind. uşoara, 1957, 4, № 4, 165—172 (рум.; рез. русск., нем.)

Обзор. Библ. 8 назв.

М. Хромов

**34523. Усиление каучука смолами, конденсирующимися в латексе.** Альфен (Rubber reinforcement by resins formed in latex. Alphen J. van), Rubber Chem. and Technol., 1957, 30, № 2, 626—638 Repr.-Proc 3rd Rubber Technol. Conf., London, 1954. (1956), 670—682 (англ.)

Исследовали усиление НК и GR-S анилино-, меламино- и мочевиноформальдегидными смолами (С) при образовании последних в латексе (Л) с последующей коагуляцией. Приведена методика получения каучука (К) из Л, наполненного указанными С. Вулканизующие агенты вводят на вальцах. В зависимости от содержания С получают каучукоподобные (30 вес. ч. С), кожеподобные (30—50 вес. ч.) продукты и пресспорошки (60 вес. ч.). Введение 20—30 вес. ч. меламино- и анилиноформальдегидной С дает вулканизаты, не уступающие по свойствам сажевым (33 вес. ч. печной сажи EPC). Улучшаются сопротивление разрыву и истиранию, стойкость к р-рителям, несколько возрастают модули и твердость, немного уменьшаются температуростойкость и сопротивление раздиру. Введение в смоляной К наполнителей (сажи, хайсил, мел и др.) дает более жесткие материалы. Смоляные К могут успешно применяться в шинных резинах, а при высоком содержании С — в качестве кожзаменителей. Усиление К С связано с образованием хим. связей между К и С, что подтверждается наличием р-ции $CH_2O$ с К в Л, необходимостью конденсации С в Л, желатинированием системы после конденсации даже при малых (0,5 вес. ч.) кол-вах С. Приведены микрофотографии вулканизатов смоляных К.

И. Шмурак

**34524. Улучшение связи сажа-каучук.** Брендл (Improving the carbon-rubber bond. Braendle H. A.), Rubber World, 1957, 136, № 6, 835—840 (англ.)

Обзор получения сажемасляных каучуков сухим смешением в мощном резиносмесителе, а также введением дисперсии сажи и эмульсии масла в латекс. Приведена технологич. схема процесса. Библ. 60 назв.

И. Шмурак

**34525. К вопросу о вулканизации каучуков без применения серы. Сообщение I. О линейных и трехмерных полимерах синтетических каучуков. Сообщение II. О реакционной способности каучуков. Сообщение III. Превращение синтетических каучуков в трехмерные полимеры под влиянием нагревания. Сообщение IV. Вулканизация каучуков перекисью бензоила и гидроперекисями. Сообщение V. Вулканизация каучуков минеральными окислителями.** Жаворонок С. Г., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 42, 63—73, 74—96, 97—108, 109—122, 123—134

*I.* Проводили экстракцию каучуков (К) в аппарате Сокслета холодным р-рителем ($CHCl_3$; бзл.; дихлорэтан) для удаления линейных полимеров (ЛП) и определения содержания пространственных полимеров (ПП). Р-ритель из колбы отгоняли через каждые 2 часа, колбу с остатком высушивали при 70° в токе инертного газа и взвешивали. Экстракцию вели до полного извлечения ЛП. По скорости растворения и кол-ву ЛП К располагаются в ряд: СКБ с пластичностью 0,58 > СКБ с пластичностью 0,3 > СКН-40 > > СКН-26 > СКН-18 > СКС-10, полихлоропрен > СКС-30. Кол-во ПП растет с увеличением степени полимеризации СК. Степень растворения НК зависит от условий пластикации. Бутилкаучук и полиизобутилен растворяются полностью в исследованных р-рителях.

*II.* Исследовали кинетику присоединения S (3 вес. ч.) к К (100 вес. ч.) и образования $H_2S$ и $SO_2$. К очищали 3-кратным растворением в бензоле и осаждением ацетоном (СКН осаждали сп.) и сушили в вакууме при 60°. Щелочность К снижали отмывкой с 0,45—1,36% до 0,19—0,22%. Вулканизацию (без давления) проводили в приборе с улавливанием летучих 10—100 мин. при 145 ± 1° и 30 мин. при т-рах от 100 до 200°. Прибор позволял определять как суммарное кол-во $H_2S$ + + $SO_2$ поглощением 0,01 н. р-ром $J_2$, так и вначале поглощать $H_2S$ р-ром $Cd(CH_3COO)_2$, а затем $SO_2$ — р-ром $J_2$. $SO_2$ образуется при нагревании насыщ. и ненасыщ. К, $H_2S$ — только ненасыщенных. Наименьшее кол-во $H_2S$ образуется в случае СКБ, наибольшее — СКН-10. НК, СКС-30, СКС-10, СКН-26, СКН-40 занимают промежуточное положение. Наибольшее кол-во $SO_2$ образуется в случае полихлорвинила и бутилкаучука, наименьшее — полиизобутилена и СКБ. НК, СКС, СКН, полиэтилен занимают промежуточное положение. По скорости присоединения и кол-ву связанной S К располагаются в ряд: СКН-18 > СКН-26 > > СКН-40 > СКС-10 > СКБ > СКС-30 > НК. Насыщ. полимеры связанной S не содержат. Скорость связывания S растет с уменьшением степени полимеризации К (увеличением пластичности). При этом разница кол-в связанной S на всем протяжени вулканизации постоянна. Кол-во связанной S увеличивается с повышением т-ры вулканизации. Связывание S происходит только за счет атомов Н диеновых группировок, а не второго мономера (стирол, акрилонитрил).

*III.* Нагревали К 20—120 мин. при 145° и 120 мин. при т-рах от 100 до 300° и определяли содержание ПП. Для СКБ с пластичностью 0,58 обнаружен индукционный период образования ПП, который отсутствует у СКБ с пластичностью 0,30. При более продолжительном нагревании СКБ полностью переходит в ПП. Для СКС и СКН содержание ПП увеличивается до 240—280°, а затем падает. При этом возрастает твердость ПП. По скорости образования и кол-ву ПП при 145° СКН располагаются в ряд СКН-18 > СКН-26 > > СКН-40. Полихлоропреновые К легко превращаются в ПП (85% за 20 мин. при 145° и 88% за 120 мин.). С увеличением содержания в сополимерных К диенового компонента способность их к образованию ПП при нагревании возрастает.

*IV.* Определяли кол-во ПП при действии на К перекиси бензоила (I) и гидроперекисей. СКБ с 2,5—5% I при 145° превращается в ПП быстрее, чем без нее, причем с большей скоростью процесс идет у менее пластичных К. Вулканизаты с I обладают низкими физ.-мех. показателями. СКС-10 с I превращается в ПП быстрее, чем СКС-30. СКН с I вулканизуются хуже, чем без нее; полихлоропрен — практически одинаково. По скорости и кол-ву ПП, образующихся при действии на К гидроперекисей, последние располагаются в ряд: моногидроперекись диизопропилбензола > гидроперекись *трет*-бутилизопропилбензола > гидроперекись

изопропилбензола > I. В случае СКС-30 гидроперекиси более активны, чем для СКН и СКИ. I и гидроперекиси позволяют снизить т-ру и сократить продолжительность процесса вулканизации.

V. Превращение СКБ и СКС в ПП с $PbO_2$ при 145° идет значительно быстрее и без индукционного периода, причем активнее процесс идет для К более пластичных или с бо́льшим кол-вом диенового компонента. Сопротивление разрыву СКБ с $PbO_2$ растет, а относительное и остаточное удлинение падают с увеличением конц-ии $PbO_2$ от 1 до 10%. Образование ПП с $PbO_2$ сильно ускоряется в случае СКН (особенно СКН-40) и незначительно в случае полихлоропрена. Добавки $K_2S_2O_8$ мало влияют на скорость образования ПП для СКБ и полихлоропрена. $K_2S_2O_8$ в случае СКС-10 и СКН-26 и резинат Co в случае СКС-30 ингибируют процесс образования ПП. Хлорная известь как вулканизующий агент менее активна, чем $PbO_2$. Действие окислителей объясняется распадом их с выделением $O_2$, который отщепляет атом H от молекул К с образованием свободных радикалов К, а также образованием окисных и перекисных соединений. Все это ведет к образованию пространственной структуры. В. Шершнев

34526. **О повторных вулканизационных структурах каучуков.** **Гаврищук В. Я., Силиверстов Я. В., Тынянaя Н. И.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 42, 135—143

Проводили вторичную вулканизацию отработанных резин без их предварительной девулканизации. Старые резины очищали, дробили и размалывали на спец. вальцах; полученную крошку смешивали с ингредиентами и получали сплошную массу резины, которая может течь и формоваться при т-ре вулканизации. Для получения мягких резин к 100 вес. ч. старой резины добавляли (в вес. ч.) S 1,5—3, дифенилгуанидин 1; для эбонитов S 10, 20, 30, 40, дифенилгуанидин 2. Сопротивление разрыву вторичного вулканизата крошки автокамерной резины из СКС-30 достигало 90—130 *кГ/см²*, относительное удлинение было в 2 раза меньше, чем у первичного вулканизата, но не ниже, чем у регенератной смеси. Подобным образом получали третичные вулканизаты, сопротивление разрыву которых оставалось таким же, как у вторичных, а относительное удлинение снижалось. Сопротивление разрыву полуэбонитов с 10 вес. ч. S (вторичная вулканизация при 160°) составляло 200—240 *кГ/см²*, эбонитов с 20 вес. ч. S 400—600 *кГ/см²*. Эбониты из цветной крошки (размолотая губчатая резина) являются хорошими изоляторами (пробивное напряжение 50 000 *в/мм*). Изделия из вторичных вулканизатов (манжеты, прокладки и др.) изготовляли формовым методом и литьем под давлением. Возможность получения вторичных вулканизатов объясняется высокой непредельностью первичной вулканизационной структуры, подвижностью полисульфидных мостичных связей и текучестью вулканизационных структур при повышенных т-рах. В. Шершнев

34527. **Изменение электрических свойств сажевых смесей из НК во время вулканизации в прессе.** **Дезанж, Шассе, Тирьон** (Evolution des propriétés électriques des mélanges de caoutchouc naturel et de noir de carbone pendant la vulcanisation sous presse. Desanges H., Chasset R., Thirion P.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 9, 893—901, 926, 932, 934, 936 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

В резинах из НК с сажей МРС (С) определяли угол потерь при низких частотах, диэлектрич. постоянную и проводимость; вулканизационные формы служили обкладками конденсатора; при этом удалось проследить за изменением электрич. свойств с самого начала вулканизации, когда структура смеси еще не зафиксирована. Сравнивая поведение вулканизующихся и невулканизующихся смесей, можно определить степень влияния вулканизации и колл. структуры С. Влияние структуры на диэлектрич. потери в случае невулканизующихся смесей практически постоянно и обычно больше, чем в случае вулканизующихся смесей с тем же содержанием С. Отмечены также более низкие потери в течение активной фазы вулканизации при известных условиях, связанных, по-видимому, с исчезновением ионов. При содержании С > 10% наблюдали образование ориентированной колл. структуры, и диэлектрич. свойства в этих случаях зависели от размеров образцов, так как ориентация является функцией размеров, в частности толщины формуемого образца. Когда кол-во С ⩽ 10%, вулканизация определяет диэлектрич. свойства за счет фиксации полярной S на молекулярных цепях или за счет диссоциации некаучуковых в-в и агентов вулканизации. Ю. Марголина

34528. **Действие меди на перекисные вулканизаты.** **Лет-Педерсен** (Copper effect in a peroxide vulcanisate. Leth Pedersen P. H.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, 33/4, № 5, 178—180 (англ.)

Исследовали поглощение $O_2$ при 95° вулканизатами, полученными с помощью перекисей, а также изменение их сопротивления разрыву после естественного старения. В присутствии следов Cu (в виде стеарата) процесс поглощения носит автокаталитич. характер, особенно ярко выраженный для вулканизатов с перекисью дикумола. В последнем случае при комнатной т-ре вулканизаты уменьшают сопротивление разрыву вдвое через 20 дней. Аналогичные кол-ва Cu лишь умеренно влияют на вулканизаты с меркаптобензотиазолом и дифенилгуанидином. В. Кулезнев

34529. **Работа резино-технических изделий на сдвиг и кручение.** **Лепетов В. А.**, Каучук и Резина, 1957, № 6, 18—22

Жесткость резино-металлич. конструкций, работающих на сдвиг, зависит от качества крепления резины к металлу. Местные отслоения резины от металла приводят к уменьшению жесткости конструкции. Рассмотрен расчет жесткости демпфера крутильных колебаний автомобильного коленчатого вала. При нормальном креплении резины к металлу получают демпферы с повышенной жесткостью, снижение которой не может быть достигнуто применением низкомодульных резин. На практике уменьшения жесткости демпфера достигают неполным креплением резины к металлу. При произ-ве подобных изделий необходимо производить их конструктивный расчет, учитывая при этом возможность обеспечения нужных свойств деталей при нормальном технологич. процессе обрезинки металла. М. Хромов

34530. **Резорцинформальдегидные латексные пропитки для крепления шинного корда из синтетических волокон.** **Дитрик** (Resorcinol-formaldehyde latex adhesives for bonding synthetic tire cords. Dietrick M. I.), Rubber World, 1957, 136, № 6, 847—851 (англ.)

Для пропитки найлонового корда применяют состав на основе латекса бутадиенстиролвинилпиридинового сополимера (I) и водорастворимой, частично конденсированной резорцинформальдегидной смолы пенаколит R 2170 (С). В композицию вводят также $CH_2O$, с которым далее конденсируется С в присутствии катализаторов (NaOH и (или) $NH_3$). Прочность связи (ПС) пропитанного корда с резиной из НК определяли по Н-методу. Изучено влияние на ПС времени созревания пропиточного состава, катализатора, pH, конц-ии $CH_2O$ и С, привеса, типа латекса. Через 2 ча-

са после приготовления состава достигают оптимальной ПС, которая снижается лишь спустя 3 недели хранения. Оптимальный pH 8,3, что соответствует 8 вес. ч. NaOH на 20 вес. ч. С. Конц-ия $NH_3$ на ПС не влияет. Кривая «ПС — конц-ия $CH_2O$» имеет максимум, соответствующий 7,5 вес. ч. $CH_2O$ на 20 вес. ч. С. Высокую ПС обеспечивает 15—20 вес. ч. С на 100 вес. ч. сухого в-ва I. Достаточным является привес корда в 6—8%. Два последних показателя должны быть проверены динамич. испытанием из-за их влияния на динамич. свойства корда. При применении бутадиенстирольного латекса или его смеси с I оптимальным является соотношение бутадиен : стирол = 70 : 30. Применение I обеспечивает ПС, превышающую прочность корда.
И. Шмурак

34531. **К вопросу о росте трещин в наполненных высокополимерах.** Хампе (Zum Rißwachstum bei gefüllten Hochpolymeren. Hampe Ernst August), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 6, WT 141—WT 145 (нем.)

Изучали разрастание поперечных надрезов (Н) длиной 3 и глубиной 1 *мм*, наносимых в середине резинового образца размером 80 × 25 × 6 *мм*, при испытании на машине Де-Маттиа. Определяли скорость роста длины и глубины Н. В процессе разрастания Н отношение его длины к глубине стремится к некоторому предельному значению (кривая Кайзера), скорость достижения которого возрастает с увеличением динамич. деформации. Отношение скоростей роста длины к глубине Н не зависит от его величины, а определяется конфигурацией Н. Скорость роста Н у НК возрастает с увеличением модуля резин, времени вулканизации и длительности хранения образцов при комнатной т-ре (увеличивается модуль). Содержание в резине S и ускорителей влияет на скорость роста Н. Введение в резину из НК противоутомителей увеличивает работоспособность образцов до достижения заданной величины Н в 5 раз. Обсуждается применимость лабор. данных испытания резин на разрастание Н. Характер разрушения резин при утомлении в зависимости от вида поверхности в зоне разрастания трещин подразделяется на медленный шероховатый разрыв, гладкий фронтальный с мелко-зубчатой поверхностью и гладкий остаточный разрыв. Скорость распространения фронтального разрыва на два — три порядка больше, чем шероховатого, и на столько же меньше остаточного разрыва.
М. Хромов

34532. **Испытание прибора для определения микротвердости.** Моррис, Холловей (Evaluation of a microhardness tester. Morris Ross E., Holloway John M.), ASTM Bull., 1957, № 222, 45—50 (англ.)

Описан прибор для определения микротвердости. Стержень, оканчивающийся шариком диам. 0,4 *мм*, погружают в резиновый образец под действием груза в 15,71 *г*. Глубину погружения определяют с помощью отсчетного микроскопа, цена деления шкалы 0,01 *мм*. Изучали точность, воспроизводимость и чувствительность прибора на образцах разного размера и формы. Микротвердомер сравнивали с другими приборами на резинах из НК, неопрена, бутадиенстирольного и бутадиенакрилонитрильного каучуков. Прибор дает удовлетворительную корреляцию. Наблюдается хорошая воспроизводимость результатов на образцах различной формы и размера. Прибор пригоден для определения микротвердости образцов с радиусом кривизны $\geqslant 0,8$ *мм* и толщиной (для плоских образцов) $\geqslant 0,4$ *мм*.
М. Хромов

34533. **Испытательный прибор Пандукс.** Эллер (The Pandux tester. Eller S. A.), Rubber Age, 1957, 81, № 3, 460—464 (англ.)

Описан портативный прибор (вес 193 *г*) для сравнительного определения твердости латексных губчатых резин. Испытания производят посредством установки прибора на плоский образец, размеры которого не должны быть меньше чем 75 × 75 × 25 *мм* (прибор можно использовать и для определения твердости образцов с кривой поверхностью). В резину вдавливают стержень, имеющий на конце плоскую цилиндрич. насадку диам. 11,5 *мм* и толщиной 1,6 *мм*. Стержень связан со спиральной пружиной и микрометром. Показания микрометра пропорциональны вдавливающей силе (чем жестче резина, тем больше показания). Отсчет глубины вдавливания стержня производится через 15 сек. после помещения прибора на образец. Прибор Пандукс обладает повышенной точностью по сравнению с методом ASTM D 1055.
М. Хромов

34534. **Новый метод определения оптимальной вулканизации резиновых смесей.** Петер, Хейдеман (Eine neue Methode zur Bestimmung der optimalen Vulkanisation von Kautschuk-Mischungen. Peter J., Heidemann W.), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 7, 168WT—172WT (нем.)

Оптимум вулканизации устанавливают по зависимости изменения динамич. модуля сдвига, определяемого на вибраторе при частоте 0,5 *кгц* и амплитуде смещения 0,25 *мм*, от времени прогрева образца из сырой смеси при заданной т-ре. Испытывали смеси на НК, полихлоропрена и бутадиенстирольного каучука низкотемпературной полимеризации с различным содержанием саж, S и ускорителей. Наблюдается согласие в определении оптимума вулканизации между динамич. методом и обычным методом статич. испытаний (по модулю 300%), также имеется корреляция в определении подвулканизации резин пластометром Муни. Воспроизводимость метода удовлетворительная. Особенностью метода является то, что испытания проводятся на одном образце и достаточно быстро, однако аппарат сравнительно дорог и требует квалифицированного обслуживания.
М. Хромов

---

34535 К. **Окисление каучуков и резин.** Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С., М., Госхимиздат, 1957, 319 стр., илл., 12 р. 10 к.

34536 П. **Способ получения пенистой резины** (Verfahren zur Herstellung von Schaumkautschuk.) [Correcta-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 959226, 28.02.57

В латексной смеси, не содержащей противостарителей, в качестве агента желатинирования применяют смесь соли $NH_4$ и водорастворимой соли 3-валентного металла, напр. $NH_4Cl$ и $Al_2(SO_4)_3$ или $Al(NO_3)_3$. Желатинирование осуществляют при нагревании или без него. Пример: (вес. ч. сухого в-ва) латекс 100, ZnO 3, S 2, диспергатор 0,2, этилфенилдитиокарбамат Zn 1,5, $NH_4Cl$ 1,5, $Al(NO_3)_3$ кристаллич. 0,05, мыло 2,5.
И. Шмурак

34537 П. **Третичные аминооксиды в латексной губке.** Хей, Ричардсон (Tertiary amine oxides in foam rubber. Hay Robert J., Richardson Spencer M.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2755258, 17.07.56

Для получения высокопористой латексной губки вспениванием латексной смеси в нее вводят 0,25—0,5 вес.% третичных аминооксидов $(R', R'', R''')N \rightarrow O$, где 1) $R'$, $R''$ и $R'''$ — алкил, циклоалкил или оксизамещ. алкил (напр., цетилдиметиламинооксид), 2) $R'$ — алкил, циклоалкил или оксизамещ. алкил; $R''$, $R'''$ являются замкнутой алкиленовой цепью (напр., метилпиперидинаминооксид), 3) $R'$ — алкил, циклоалкил или оксизамещ. алкил, $R''$, $R'''$ — алкиленовые цепи, замкнутые эфирным кислородом (напр., метилморфолинаминооксид). При этом повышаются устой-

чивость латекса к действию ZnO, стойкость пены и улучшаются структура и свойства губки. И. Шмурак

34538 П. **Пористый материал и способ его изготовления** (Matériau composé et procédé pour sa production) [Durie et Miller Ltd]. Франц. пат. 1123184, 18.09.56

Листовой материал, в котором частицы измельченной резины, пробки или регенерата (размером 0,1—3 *мм*), сцементированные в виде цепочек или волокон с помощью р-ра или натурального или синтетич. латекса и необходимых ингредиентов, составляют основу губчатой структуры, создаваемой путем вспенивания. Дозировка зернистого в-ва составляет 2—14 объемн. ч. на 1 объемн. ч. адгезива. Пример. В смесь (в вес. ч.): ревертекс 130, дисперсия регенерата 50, S 2,5, диэтилдитиокарбамат Zn 0,75, ZnO 5, 5%-ный водн. р-р альгината Na 100, 10%-ный р-р казеина 25, кол-во воды, необходимое для достижения требуемой вязкости, вводят при перемешивании 200 ч. измельченной красной резины, вспенивают всю массу, наносят на текстильную основу обычным способом и высушивают при 95—105° во влажной атмосфере для предотвращения образования пленки на поверхности. Полученный материал применяют для подложки ковров, покрытий и т. п. Ю. Марголина

34539 П. **Теплостойкие кремнийорганические эластомеры, содержащие железную соль карбоновой кислоты в качестве стабилизатора. Толкотт** (Organosilicon elastomers containing an iron salt of a carboxylic acid as a heat stabilizer. Talcott Thomas D.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2759904, 21.08.56

Для получения теплостойких прозрачных силиконовых резин применяют вулканизующиеся при нагревании смеси, состоящие: а) из кремнийорганич. соединения полимера или сополимера с общей ф-лой $R_nSiO_{4-n}/2$ (где R — радикал органич. одновалентного углеводорода или галоидированного углеводорода, $n = 1{,}9—2{,}1$), напр. диметилсилоксан, б) из кремнеземного наполнителя, напр. прокаленной $SiO_2$, в) из Fe соли карбоновой к-ты (напр., ацетат или октоат Fe) в кол-ве 0,001—0,4 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера и г) из органич. перекиси в качестве вулканизующего агента. Пример. На вальцах смешивают (в вес. ч.) 100 полимера диметилсилоксана с вязкостью при 25° $> 10^6$ *сст* и 0,12 железа в виде октоата Fe (III). В смесь вводят прокаленную $SiO_2$ 35 и перекись бензоила 1,5; пластину вулканизуют 5 мин. при 125—130°. Продукт сохраняет эластичность и прозрачность после нагревания 16 час. при 300°. М. Лурье

34540 П. **Обработка каучука. Смит** (Rubber processing. Smith Frank B.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2760949, 28.08.56

НК или GR-S (или их смесь) смешивают на обычном оборудовании с сажей ($\geqslant 40\%$ на каучук) и 0,3—3 вес. ч. перекисей Zn, Mg, Ca, Sr, Ba или персульфата K. Смесь в виде листов нагревают 1—24 часа при т-ре $\geqslant 135°$ (лучше при 177°, но не $> 232°$ так, чтобы не ухудшить существенным образом свойства каучука) или пластицируют 5—60 мин. на обычном оборудовании при тех же т-рах до требуемого понижения величины торсионного гистерезиса вулканизата. Затем смесь пластицируют при обычных т-рах для устранения жесткости, возникшей при тепловой обработке, и вводят остальные необходимые ингредиенты, формуют и вулканизуют. Мягчители, жирные к-ты, Zn-соли жирных к-т можно вводить вместе с сажей перед нагреванием. Вулканизаты из таких смесей обладают высоким электрич. сопротивлением и повышенным сопротивлением истиранию, последнее проявляется только в жестких условиях испытаний: при высоких скоростях и т-рах. Указанный эффект снижения торсионного гистерезиса при нагревании каучуков в присутствии перекисей металлов не наблюдается в отсутствие сажи. В. Кулезнев

34541 П. **Пластификация веществ, способных вулканизоваться серой, и соответствующие смеси. Хилльер** (Plasticization of sulfur vulcanizable materials, and related compositions. Hillyer John C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2760632, 28.08.56

Пербунан пластифицируют введением в латекс или на вальцах 1—25 вес. ч. (лучше 2—12 вес. ч.) одного или смеси сложных эфиров: тетрабутирата, тетраацетата, тетрапропионата, моноолеата, тетраолеата или лаурата эритрита; лаурата пентаэритрита; лаурата глицерина. Пластификатор не вымывается из вулканизатов, и поэтому последние можно применять в качестве уплотнителей или обкладок, соприкасающихся с маслами и топливами. Вулканизаты обладают также хорошим сопротивлением утомлению и разрыву. Возможна также пластификация аналогичным соединением НК, GR-S, бутилкаучука, неопрена, регенератов и др. В. Кулезнев

34542 П. **Получение резиновых изделий, содержащих масло, выделенное из остатка сернокислотной очистки нефти. Кудо, Симосато, Токунага, Комута** [Нихон гому кабусики кайся]. Японск. пат. 5187, 27.07.55

В качестве мягчителя при составлении резиновых смесей используют масло, выделяемое обработкой остатка сернокислотной очистки нефти гашеной известью. Известь добавляют до слабощел. р-ции смеси. Из 3 *кг* остатка после промывания 30 *л* воды для удаления свободной $H_2SO_4$, кипячения один час при непрерывном перемешивании с 30 *л* известкового молока (содержание $Ca(OH)_2$ 100 *г*) и последующего отстаивания получают 2,65 *кг* темного вязкого масла (уд. в. 1,092). На 100 вес. ч. НК добавляют (в вес. ч.): масло 25, стеариновая к-та 1, ZnO 5, ускоритель 1,5, S 3, печная сажа 50. Ю. Ермаков

34543 П. **Способ повышения вязкости невулканизованного каучука. Барнхарт, Гленн** (Method of stiffening unvulcanized rubber. Barnhart Robert R., Glenn Harry D.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2761857, 4.09.56

Для повышения вязкости резиновой смеси в нее вводят 0,01—0,1 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука (в расчете на гидразин) дигидразинсульфата или -оксалата (I), и смесь пластицируют или оставляют для вылежки при любой т-ре, начиная от 20° и кончая т-рой, близкой к т-ре разложения каучука в течение времени, необходимого для достижения нужной пластичности. Затем в смесь вводят остальные ингредиенты. I применяют в виде смеси с инертным наполнителем (26 : 74); они не вызывают потемнения вулканизатов и слегка ускоряют вулканизацию, что можно компенсировать уменьшением дозировки вводимых ускорителей. I применимы для всех обычных каучуков, кроме бутилкаучука, из-за пор, образующихся при вулканизации. В случае НК и GR-S активность I выше в сажевых смесях, в случае бутадиенакрилнитрильных — в бессажевых. В. Кулезнев

34544 П. **Способ получения формовых вулканизатов из натурального или синтетического каучуков или каучукоподобных веществ. Эндтер, Шулер, Вестлиннинг** (Verfahren zur Herstellung von geformten Vulkanisaten aus natürlichem oder künstlichem Kautschuk oder kautschukartigen Stoffen. Endter Friedrich, Schuler Wilhelm, Westlinning Hermann) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, vorm. Roessler]. Пат. ФРГ 954552, 20.12.56

Обработка активных наполнителей аминами, растворяющими или реагирующими при 120—140° с 10—40% свободной или связанной S, увеличивает пластичность смесей, а также улучшает растворимость и реакционноспособность S и серусодержащих соединений в процессе вулканизации. Пример. Физ.-мех. показатели резин из НК: стандартной; наполненной 40 ч. тонкодисперсной $SiO_2$; обработанной пиперидинпропионитрилом; или пиперидинпропиламином; или N-бензилпиперидином равны соответственно: пластичность по Дефо 1500, 1150, 975, 1200; сопротивление разрыву 305, 328, 332, 331 *кГ/см²*; относительное удлинение 712, 739, 738, 736%; модуль (300%) 59, 59, 59, 58 *кГ/см²*; эластичность по отскоку 48, 48, 53, 52%; твердость по Шору, 73, 76, 75, 75; сопротивление раздиру, 40,3; 41,3; 49,3; 44,8 *кГ/см*. В смесях с газовой сажей γ-пиперидинпропиламин является ускорителем вулканизации, по эффективности действия равноценным сантокюру. И. Туторский

**34545 П. Способ изготовления пористой резины.** Желеховский (Sposób wytwarzania gumy porowatej. Żelechowski Ryszard) [Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych]. Польск. пат. 28781, 10.05.56

В качестве порообразователя применяют 10—100 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука размолотых отходов бакелита (в состоянии резита), просеянных через сито с 1600 *отв/см²*. Вулканизация при ~150° и атмосферном давлении дает пористую резину уд. веса 0,4—1,0; при 160° и давл. ~ 40 *кГ/см²* дает микропористую резину. В. Лепетов

**34546 П. Способ приготовления резиновых смесей.** Менткевич (Sposób wytwarzania mieszanek kauczukowych. Miętkiewicz Adolf Mieczysław). Польск. пат. 38161, 30.09.55

Стеариновую к-ту полностью или частично заменяют талловым маслом, одним или в смеси с жиропотом или жиропотовыми к-тами. В. Лепетов

**34547 П. Ингредиенты резиновых смесей.** Линтала, Линстед (Composition of matter. Lintala Donald E., Lindstedt Paul M.) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2753324, 3.07.56

Для приготовления непылящих гранулированных ингредиентов в качестве вяжущих в-в применяют смеси четвертичных солей $NH_4$, имеющие примерный состав (в %): хлористый гексадецилтриметиламмоний 6, хлористый октадецилтриметиламмоний 93, хлористый октадеценилтриметиламмоний 1. В качестве агентов смачивания применяют $NH_4$-соли насыщ. или ненасыщ. жирных к-т, от $C_{12}$ до $C_{24}$. На 100 ч. ингредиента добавляют 0,25—2 ч. смеси и 2—4 ч. стеарата $NH_4$. Пример. К 100 ч. альтакса добавляют р-р 2 ч. стеариновой к-ты, 0,7 ч. 28%-ного водн. р-ра $NH_3$ и 2 ч. смеси в 42 ч. $H_2O$ при 60°. Полученную массу перемешивают и шприцуют. И. Туторский

**34548 П. Способ вулканизации каучука.** Франке, Крафт, Плой, Хормут (Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk. Franke Walter, Kraft Richard, Ploi Walter, Hormuth Rudolf) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 957976, 14.02.57

Полуультраускоритель меркаптопиримидин, N=C— (R″)HC=C(R′)N=C—S—R‴ (кольцо), в присутствии S и ZnO обеспечивает получение вулканизатов с хорошими физ.-мех. показателями и высоким сопротивлением тепловому старению при наличии широкого плато вулканизации. R′ и R″ — H или небольшой алкильный радикал, R‴ — H, радикал, связанный через гетероатом (нитрофенил, оксифенил, NHR и др.), или остаток, соединенный с помощью солевой связи (атом металла, органич. основания и др.). При окислении атома H в положении R‴ получают дисульфиды, а при действии $S_2Cl_2$ на Na-соль меркаптопиримидина — полисульфиды, также являющиеся ускорителями. В. Кулезнев

**34549 П. Ускорители вулканизации.** Хардман (New compositions of matter. Hardman Albert F.) [The Goodyear Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2757174, 31.07.56

В качестве ускорителей вулканизации применяют продукты присоединения $CS_2$ к продуктам конденсации вторичных аминов с $CH_2O$ и фенолами, имеющие общую ф-лу: $RCH_2—S—C(S)—N(R'R'')$, где R — остаток моноциклич. фенола (напр., крезол, ксиленол), R′ и R″ — алкил, циклоалкил, аралкил, фурфурил или тетрагидрофурфурил. R′ и R″ могут быть связаны с атомом N с образованием радикалов морфолинила или пиперидинила. Р-цию проводят при 125—175° и атмосферном давлении. Пример. Смесь из 24,5 г 3,5-ксиленола, 53 *г* 17%-ного водн. р-ра диметиламина и 17 *г* 37%-ного водн. р-ра $CH_2O$ нагревают на паровой бане 5 час. Образующееся масло отделяют от воды, добавляют 16 *г* $CS_2$ и кипятят с обратным холодильником 2—3 часа. Образуется 21 *г* N,N-диметилтиокарбамилтиометил (3,5-ксиленола), т. пл. 150°. По эффективности ускоряющего действия полученные соединения, введенные в низких дозировках, равноценны каптаксу (0,1—0,5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука). И. Туторский

**34550 П. Резины, стабилизованные 1-арил-2-меркапто-2-имидазолином.** Руссел (Rubbers stabilized with a 1-aryl-2-mercapto-2-imidazoline. Roussel Philip A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2751370, 19.06.56

1-арил-2-меркапто-2-имидазолины общей ф-лы (I), где Ar — фенил, *n*-толил или *n*-хлорфенил, в колич. 0,5—10 вес.% применяют в качестве противостарителей и одновременно вулканизующих агентов для НК, полихлоропрена и других диеновых полимеров. I получают из соответствующего N-арилэтилендиамина и $CS_2$ в спирт. р-ре под вакуумом. В комбинации с обычными аминными противостарителями защитное действие I усиливается. Пример. В смеси состава (в вес. ч.) НК 100; ZnO 5; сажа 45; стеариновая к-та 2; Zn-соль 2-меркаптобензотиазола с 10% ди-*o*-толилгуанидина 1,2; S 3 вводили 3 вес. ч. I (Ar — *n*-хлорфенил) и вулканизовали 30 мин. при 142°. Вулканизаты с I в 9 раз лучше сопротивлялись озонному растрескиванию, чем без I. Хорошие вулканизаты получены при замене ускорительной группы 0,5—3,0% I (Ar — фенил). В. Шершнев

```
ArN————C=S          HS—C————NAr
 |      |      ⇌       ‖     |
CH2—CH2—NH           N—CH2—CH2      I
```

**34551 П. Приспособление для шерохования поверхности эластичных материалов, напр. резиновых дорожек и т. п.** (Vorrichtung zum Aufrauhen von elastischen Stoffen, wie Gummibahnen od. dgl.) [Romi K. G., Lemm & Co.]. Пат. ФРГ 961213, 4.04.57

Для устранения повреждений при шероховании тонких эластичных изделий под местом обработки помещают подкладку или прокладку из упругого материала, мягкого, как пенистая резина. М. Лурье

**34552 П. Применение тиазолкарбоксамидов для крепления волокон к каучуку.** Хилл, Килбурн (Thiazolecarboxamides for bonding fiber to rubber. Hill Rutherford B., Kilbourne Harry W.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2758[...], 7.08.56

Вискозную или найлоновую ткань (напр., корд) пропускают через 10%-ный водн. р-р тиазолкарбо[...]

амида $S - C(SH) = N - C(R) = C(CH_2)CONH_2$ ($n = 0—4$, R—H или алкил с числом атомов C 4), сушат, помещают между двумя слоями резины и нагревают в форме 30 мин. при 142°. В случае 2-меркапто-4-метил-5-тиазолкарбоксамида статич. прочность связи увеличивается на 79% по сравнению с необработанной тканью. В. Кулезнев

**34553 П. Способ вулканизации резиновых рукавов с тканевой прокладкой и пластмассовой камерой.** Рештедтер (Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschükschläuchen mit Gewebeeinlage und Kunststoffseele. Rastädter Karl) [Phoenix Gummiwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 958156, 14.02.57

Во избежание размягчения пластмассовую камеру рукавов (из полиэтилена, поливинилацетата и т. п.) во время вулканизации охлаждают, пропуская через рукав под давлением воду со скоростью 50 *см/сек.* Т-ра поступающей воды 60°. М. Монастырская

**34554 П. Способ крепления резины к металлам** (Procédé pour la soudure du caoutchouc sur les métaux) [Soc. An. des Pneumatiques Dunlop]. Франц. пат. 1127785, 24.12.56

На поверхность металла накладывают слой фенолальдегидной смолы, содержащей в-во (В), необходимое для образования полифенолальдегидной смолы (С), затем резиновую смесь из НК или СК, содержащую агенты вулканизации и в-во, конденсирующееся с В в С в условиях вулканизации, или продукт, выделяющий его, напр. гексаметилентетрамин. Эти в-ва, а также компоненты смолы и резиновая смесь могут быть нанесены в виде р-ров в летучих р-рителях. Полифенол (напр., резорцин) применяют в кол-ве 25—200% от веса С, альдегид (напр., параформальдегид) в кол-ве 10—50% от веса резиновой смеси. Ю. Марголина

**34555 П. Способ крепления кожи к резине** (Mode de liaison du cuir avec le caoutchouc) [Soc. d'Exploitation des Ets Baudou (S. A. R. L.)] Франц. пат. 1125010, 23.10.56

Для прочной связи кожи с резиной склеиваемые поверхности покрывают органич. изоцианатным соединением, в частности трифенилметантриизоцианатом, в виде р-ра в органич. р-рителе или в р-ре НК или СК, содержащем или не содержащем вулканизующие агенты. Склеенные части вулканизуют под давлением. М. Лурье

**34556 П. Способ получения воздухопроницаемого, пропитанного перевязочного материала.** Шпенглер (Verfahren zur Herstellung eines luftdurchlässigen, imprägnierten Verbandstoffes. Spengler Günter) [Horst-Günter Wacker]. Пат. ФРГ 963467, 9.05.57

Редкую марлю пропитывают смесью вязкого р-ра каучука с маловязкими р-рами сложных эфиров акриловой или метакриловой к-т или поливинилхлорида. После пропитки через ткань для лучшей воздухопроницаемости пропускают воздух или воду, или влажную ткань пропускают между мелатиновыми валиками. Пример. 5%-ный р-р каучука в бензоле смешивают с 10%-ным р-ром полиакрилового эфира в бензоле, при соотношении каучука и эфира 1 : 1. М. Монастырская

**34557 П. Способ пластикации старой резины из натурального или синтетического каучука** (Verfahren zum Plastizieren von Altstoffen aus Vulkanisaten von natürlichem oder künstlichem Kautschuk) [Polyplast Ges. für Kautschukchemie m. b. H.]. Пат. ФРГ 1000598, 27.06.57

Регенерацию каучука ведут путем смешения измельченной старой резины при 30—35° с окисленными продуктами, полученными в результате обработки при нагревании $HNO_3$ фурфурольного экстракта минер. масла, выдержке в течение 2 дней с последующей обработкой 5—6 час. перегретым паром. Окисленные экстракты можно вводить в виде р-ров, водн. эмульсий, а также вместе с мягчителями, р-рителями, наполнителями и красителями. М. Монастырская

**34558 П. Способ качественного определения фенил-β-нафтиламина (стабилизатора AR).** Кригер (Sposób jakościowego oznaczania fenylo-beta-naftyloaminy (stabilizatora AR). Krygier Marian) [Bydgoskie Zakłady Przemysłu Gumowego]. Польск. пат. 36691, 20.09.55

К спирт. р-ру исследуемого продукта прибавляют 10%-ный пиридиновый р-р нитрата Bi, кристаллик сульфосалициловой к-ты и 15%-ный р-р уксуснокислой Cu. В присутствии фенил β-нафтиламина р-ра приобретает грязно-зеленую окраску, переходящую при добавлении конц. $HNO_3$ (2 *мл*) в грязно-желтую, при добавке же конц. р-ра $NH_3$ в голубую. В. Лепетов

**34559 П. Способ качественного определения элементарной серы в резиновых смесях и в фактисе.** Кригер (Sposób jakościowego oznaczania siarki elementarnej. szczególnie w mieszankach gumowych i faktysie. Krygier Marian) [Bydgoskie Zakłady Przemysłu Gumowego]. Польск. пат. 36704, 1.02.56

К измельченной резиновой смеси (или фактису) добавляют несколько *см*$^3$ пиридина, кристаллик гидроокиси Na и тотчас подогревают. В случае присутствия элементарной S получается характерное голубое окрашивание, переходящее в темно-зеленое. В. Лепетов

---

**См. также:** Материалы майского Пленума ЦК КПСС, 31307, 31308. История 31318, 31319. Техника безопасности 32979, 32982. Привитые сополимеры НК 34975, 34976. Мономеры для СК 33400. Полибутадиен, структура 43969. Изопрен, полимеризация 34970. Полихлоропрен, защита от коррозии 32859. Кристаллизация 34920. Полиизобутилен 34384, 34889, 34890, 34937. Действие агрессивных сред 34408. Диффузия р-ров СК 34900. Сажи 31940. Ускорители, определение 32210, 32210, 32233. Гуттаперча 34939

## ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. И. Деревицкая*

**34560. Материалы всеяпонского съезда специалистов по химическому волокну (1956 г.).**— Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1956, 9, № 4, 9—169 (японск.)

**34561. Современные проблемы искусственного волокна.** Пакшвер А. Б. Гаофэньцза тунсюнь, 1957, 1, № 2, 117—119 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1958, 19976.

**34562. Фабричные названия химических волокон.**— (Handelsnamen der Chemiefasern in der Welt.—), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 20, 474—476 (нем.)

Приведены фирменные названия 230 хим. волокон с указанием типа исходного полимера и фирмы, выпускающей волокно. А. П.

**34563. Полимер формальдегида — сырье для новых синтетических волокон.** Холл (Polymerised formaldehyde raw material for new synthetic fibres. Hall A. J.), Fibres, 1957, 18, № 8, 257—260, 271 (англ.)

Приведены сведения о получении и свойствах формальдегида (I) и его полимеров (II). Для получения II, пригодного для переработки в прочные эластичные и термостойкие волокна и пленки, I непрерывно вводится в зону полимеризации с такой же скоростью, с какой происходит его полимеризация. Напр., 100 *г* полиоксиметилена $HN(CH_2O)_nOH$

($n > 100$), содержащего 99,7—99,9% I и полученного при действии к-т или щелочей на р-р I, нагревают для выделения паров мономерного I, которые вводят вместе с током $N_2$ в энергично перемешиваемую жидкость, состоящую из 626 *г* пентана и 0,42 *г* 3-*н*-бутиламина в качестве катализатора (или из 800 *мл* нефтяной фракции, содержащей в основном октан, и 1 *г* октадецилдиметиламина), имеющую т-ру 25°; образующийся высокомолекулярный II высаживается в виде белого гранулированного или порошкообразного осадка. Мол. вес II измеряется по вязкости р-ра в *n*-хлорфеноле. В качестве катализаторов полимеризации I, кроме указанных, могут применяться и другие амины, а также арсины, стибины и фосфины. В качестве инертной жидкости при полимеризации могут служить жирные, алициклич. и ароматич. углеводороды, в особенности содержащие в молекуле 3—10 атомов С, напр. бутан, гексан, бензол, ксилол, метилциклогексан. Желательно также присутствие в реакционной среде диспергирующего агента, которым может служить какая-либо высшая жирная карбоновая к-та, напр. олеиновая или эфиры полиэтиленгликолей. Пригодность II для переработки в волокна определяется по устойчивости пленки к двойным изгибам и термостойкости, которая характеризуется константой скорости р-ции разложения II при 222°. Переработка II в пленки производится литьем под давлением при т-ре 190—250°. Прядением из расплава при 190° с последующей вытяжкой на 600% при 160° из II могут быть получены волокна с прочностью 36 *ркм* и удлинением 11%. Термостойкость II повышается при добавлении до или после полимеризации стабилизаторов, напр. гидразина и его производных, гидразидов, вторичных и третичных ароматич. аминов, фенолов, мочевины и тиомочевины и их производных. Р. Муромова

**34564. Новые синтетические волокна. Фризер** (Neue synthetische Fasern. Frieser Erich), Z. ges Textilind, 1957, 59, № 18, 745—747 (нем.)

Приводятся краткие сведения о хим. строении и о свойствах тефлона (волокно из политетрафторэтилена), волокон из полиалкиленаминотриазола, и поливинилиденцианидного волокна дарлан. Для получения полиалкиленаминотриазола в качестве дикарбоновых к-т предложены: пимелиновая, пробковая, азелаиновая, себациновая и α,α′-диаминсебациновая. Наилучшие результаты получены при конденсации 1 моля себациновой к-ты с ~ 2 молями гидразина при 280° в атмосфере $N_2$. Полиалкиленаминотриазоловые волокна по свойствам приближаются к найлону, но имеют в 2 раза больший модуль эластичности. Тефлон отличается очень высокой т-рой размягчения, обугливается при 400°. Поливинилиденцианидное волокно дарлан по свойствам приближается к полиакрилонитриловому волокну орлон. А. Пакшвер

**34565. Применение радиоизотопов в производстве волокна. Оки**, Гэнсирёку когё, Nucl. Engng, 1957, 3, № 8, 52—56 (японск.)

**34566. Исследования в области получения новых волокон. III. Полиакрилонитриловые волокна. Холл** (The search for and production of new fibres — III. Polyacrylonitrile libres. Hall A. J.), Fibres, 1957, 18, № 3, 75—79 (англ.)

Приводятся патентные данные последних лет о получении волокон из сополимеров акрилонитрила (I), содержащих ⩾ 85% I, методом прядения из водн. или водн.-спирт. р-ров минер. солей или их смесей в менее конц. р-ры тех же солей, а также из р-ров в этиленкарбонате в его водн. р-ры. Обсуждается растворяющая способность р-ров различных минер. солей по отношению к сополимерам. I. Для повышения свето- и теплостойкости сополимеров I рекомендуется введение 5—15% стабилизирующих в-в, которыми могут служить β-окси-третичные амины, напр. 1-диметиламиноэтанол и пропанол, 3-диметиламино-1,2-пропандиол; N-алкил- и N,N′-диалкил-оксиацетамиды; соединения типа $OHC_2H_4(X)NC(Y) = O$, где X — метил, этил или оксиэтил, а Y — H или метил, напр., N-(2-оксиэтил)-N-метилформамид, и некоторые соединения ароматич. характера. Для получения волокон из сополимеров I, хорошо окрашивающихся кислотными красителями, в качестве второго компонента в сополимеразации применяют в-ва основного характера, напр. винилпиридин, ⩽ 20% аминоэфира итаконовой к-ты, ⩽ 12% N-замещ. амида акриловой к-ты, содержащего третичный аминный азот, напр. β-диметиламиноэтилакриламид, и ряд других ненасыщ. соединений. Часть II см. РЖХим, 1958, 30997. Р. Муромова

**34567. Вискозный шелк и целлюлозные пленки. Петхачи** (Rayon and cellulose film. Pethachi M. Ct.), Altech, 1956—1957, 6, 77—89 (англ.)

Краткое описание технологич. процесса получения вискозного шелка и целлофана на з-дах искусств. волокна и Индии. А. П.

**34568. Деструкция щелочной целлюлозы молекулярным кислородом. Мюллер** (Über den Abbau von alkalisierter Cellulose mit molekularem Sauerstoff. Müller Hermann G.), Textil — Rundschau, 1957, 12, № 11, 622—635 (нем.)

При изучении окислительной деструкции имеет значение общее кол-во поглощенной NaOH (I), и хим. и физ. связанной I с целлюлозой, для определения которой применен метод удаления избыточного р-ра центрифугированием. Общее кол-во поглощенных I и воды ($a + w$) складывается из хим. связанных ($a_x + w$) и физ. связанных I и воды ($a_ф - w_ф$). Зависимость поглощенных I и воды от конц-ии р-ра I ($c$) выражена ур-нием: $a/w = a_x + a_ф/w_x + w_ф = K \cdot c$. Модуль ванны должен быть таким, чтобы разница между начальной и конечной конц-иями I была незначительной. Определены зависимость отношения $a/w$ от конц-ии I для природной и гидратцеллюлозы, величина $K$ — для различных целлюлозных материалов и отклонения этой величины в зависимости от т-ры в пределах 5—40°. Подсчитано кол-во хим. и физ. связанной I для конц-ий, соответствующих образованию Na-целлюлозы 1. Приведено 5 диаграмм и 8 таблиц. Р. Нейман

**34569. Ксантогенирование целлюлозы в разбавленном щелочном растворе. Курияма, Михара, Эномэ** (Kuriyama Sutezo, Mihara Keisuke, Enome Shozo), Когё кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 73—76 (япон.)

Четыре образца целлюлозы ксантогенировали при 25° в р-рах NaOH различной конц-ии (8—14%) в течение ⩽ 6 час.; измеряли изменение значения γ, растворимости и степени кристалличности с течением р-ции. Полученные результаты указывают на то, что ксантогенаты с более высокой растворимостью получаются в 8—10%-ном р-ре NaOH, если целлюлозу до ксантогенирования тонко измельчить и смочить конц. р-ром NaOH. Э. Тукачинская

**34570. MXXT — наиболее водостойкая пленка в мире. Берри** (MXXT — the world's most moistureproof film. Berry Wm.), Packag Rev., 1957, 77, № 133, 47—48 (англ.)

Описывается применение новой водостойкой пленки для упаковки пищевых продуктов — пленки MXXT. Это обычная гидратцеллюлозная пленка (целлофан), покрытая для придания водоустойчивости не нитроцеллюлозным лаком, а лаком, содержащим сополимеры винилиденхлорида. При достаточно высоком содержании винилиденхлорида в сополимере пленка чрезвычайно водоустойчива и непроницаема для паров

воды. Применение для тех же целей полиэтилена оказалось менее целесообразным, так как для получения пленки, непроницаемой для паров воды, требуется нанесение довольно толстого слоя полиэтилена.

А. Пакшвер

34571. **Определение общего содержания серы в вискозе. Морис** (Die Bestimmung des Gesamtschwefels in Viscose. Maurice M. J.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 6, 410—418 (нем.)

Проведены исследования весового, ацидиметрич. (А), комплексометрич. (К) и газоаналитич. (Г) методов определения общего содержания S в вискозе. Весовой способ с окислением $H_2O_2$ или гипобромитом дает более низкие значения, чем А-метод по Д'анс и Йегер и примерно соответствующие результатам К определения окисленной до сульфата S по методу Флегр и Берндт. При уточнении К-метода введением повторного окисления путем сплавления с $Na_2O_2$ или $Na_2CO_3$ получается более высокое содержание сульфата. Это доказывает, что $H_2O_2$ количественно не окисляет в вискозе всей S до сульфата. По данным Вальденбург при окислении $Na_2CS_3$ кроме сульфата образуется заметное кол-во HCOOH и дитионата, который не осаждается $BaCl_2$, обусловливая заниженные результаты при весовом определении. Хорошо совпадающие результаты получаются при определении общего содержания S А-методом, уточненным (путем дополнительного окисления) К- и Г-методами. Предлагаемый Г-метод основан на восстановлении вискозы смесью HCl, HJ и $H_3PO_2$, причем все содержащие S соединения, включая пертиокарбонат и полисульфид, колич. восстанавливаются до $H_2S$ и $CS_2$, которые отгоняются в соответствующие поглотители. Приводится схема прибора, описание хода анализа и значительный цифровой материал, показывающий хорошую сходимость анализов, полученных А-, основанным на окислении, измененным К- и восстановительным Г-методами. На основании полученных данных автор считает целесообразным применять надёжный Г-метод определения общего содержания S в вискозе для контроля и проверки других методов, вместо общепринятого в настоящее время весового, дающего заниженные результаты.

Р. Нейман

34572. **Непрерывный метод обезвоздушивания медно-аммиачного прядильного раствора. Михайлов** П. В., Текстильн. пром-сть, 1957, № 10, 18—21

Описан новый способ удаления избыточного аммиака и воздуха из медно-аммиачного р-ра на непрерывно действующем эвакуаторе с подогревом острым паром. При поступлении в паровое пространство тонких струек прядильного р-ра резко увеличивается поверхность испарения, тепло расходуется на активное выделение аммиака и т-ра не повышается до уровня, при котором возможно разложение р-ра. С этой целью процесс осуществляется в 3 цикла с подогревом до 10—13° в подогревателе и охлаждением на 10—13° — в эвакуаторе. Приводится подробное описание и схема установки, работающей на одном из действующих з-дов медно-аммиачного штапельного волокна. Преимуществами рекомендуемого способа являются: значительное ускорение процесса, уменьшение в 3—4 раза кол-ва прядильных баков, выравнивание параметров р-ра вследствие непрерывной эвакуации с перемешиванием.

Р. Нейман

34573. **Жидкофазное ацетилирование целлюлозы с сохранением волокнистой структуры (VI). Ацетилирование хлопковой пряжи с сохранением волокнистой структуры с уксусной кислотой в качестве разбавителя. Часть VII. Свойства ацетилированной хлопковой пряжи. Сакурада, Сакагути** (Sakurada Ichiro, Sakaguchi Yasuyoshi), Сэнъи гаккайси, J Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1957, 13, № 6, 365—370 (японск; рез. англ.)

При ацетилировании пряж $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $H_2SO_4$ или $HClO_4$ в качестве катализатора и $CH_3COOH$ в качестве разбавителя скорость ацетилирования значительно ниже, а разрушение волокнистой структуры значительно сильнее, чем при применении в качестве разбавителя $C_6H_6$. Установлено, что при ацетилировании пряжи, предварительно пропитанной катализатором, последний постепенно растворяется в ацетилирующей смеси, вследствие чего скорость ацетилирования понижается. При добавлении свежих порций $H_2SO_4$ ацетилирование идет с большой скоростью и легко достигается степень замещения до 30—40 моль %. Хлопковая пряжа ацетилировалась $(CH_3CO)_2O$ с применением ацетилсерной к-ты в качестве катализатора и $C_6H_6$ в качестве разбавителя. При ацетилировании без натяжения пряжа дает усадку, которая увеличивается с повышением степени ацетилирования; максим. усадка $\approx 20\%$. Равномерность окраски удовлетворительная. При правильно выбранных условиях ацетилирования не наблюдается значительных потерь разрывной прочности пряжи и прочности с узелком. Растворимость в $CHCl_3$ и гигроскопичность полученной пряжи меньше, чем при парофазном ацетилировании. По-видимому, аморфные части пряжи более избирательно ацетилируются при жидкофазном ацетилировании, чем при парофазном.

Сообщение V см. РЖХим, 1958, 27220. Р. Муромова

34574. **Исходные материалы и процессы обработки различных полиамидов. Фукумото** (Fukumoto O.), Тоё рэён кабусики кайся сюхо Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1955, 10, № 3, 125—133 (японск.) Библ. 43 назв.

34575. **Текстильные волокна. Араи** (Arai Keikichi), Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, 60, № 458, 320—324 (японск.) Обзор.

Син Мен Хен

34576. **Верел — модифицированное полиакрилонитриловое волокно. Кувер, Айви, Вутен, Крофорд** (Verel — Eastman's modified acrylic fiber. Coover H. W., Jr, Ivey W. R., Wooten W. C., Crawford R. T.), Text. Res. J., 1957, 27, № 9, 745—750 (англ.)

Волокно верел (В), отличающееся белизной, мягкостью и легкой накрашиваемостью, выпускается в трех видах: стабилизированное, с небольшой усадкой и с большой усадкой, в зависимости от требований потребителя. Приведены основные физ.-мех. характеристики, кривые нагрузка — удлинение, величины поглощения влаги, микросрезы и другие данные, характеризующие свойства В.

А. Пакшвер

34577. **Полиакрилонитриловое волокно орлон. Хеккерт** (Orlon acrylic fiber. Heckert W. W.), Text. Res. J. 1957, 27, № 9, 719—725 (англ.)

Первоначально выпущенное волокно орлон-42 окрашивалось только в светлые и средние тона. Для окрашивания в глубокие тона применялось крашение под давлением. Позднее было выпущено волокно орлон нового типа, которое окрашивается в глубокие тона при кипячении в обычных условиях. С 1957 г. выпускается волокно орлон, окрашиваемое спец. красителями «Севрон» в любые тона и обладающее заданной степенью усадки. Из этого волокна можно изготавливать изделия, отличающиеся высокой «объемностью». Прочность выкрасок превосходит прочность выкрасок теми же красителями по хлопку. Перечислены области применения волокна орлон в чистом виде и в смеси с шерстью.

А. Пакшвер

34578. **Кроющая способность и некоторые термические свойства волокна дайнел. Суом** (Inertness,

covering power, and thermal pliability characterize dynel. Swalm J. M.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 9. 738—744 (англ.)

Волокно дайнел (Д) получается из сополимера винилхлорида и акрилонитрила (60 : 40) и выпрядается из ацетонового р-ра. Д окрашено в светло-кремовый оттенок. Приведены сравнительные данные для вискозного, ацетатного, полиамидного волокна и Д: кривая нагрузка — удлинение, зависимость прочности от номера волокна, жесткость и усадка при различных т-рах; приведены данные о хим. стойкости и термопластичности Д, свойства волокна, окрашенного в массе, свойства «объемной» пряжи из Д. А. Пакшвер

**34579. Особенности ацетатных волокон в тканях при носке. Мацукава,** Тэйдзин таймусу, 1957, **27**, № 1, 9—15 (японск.)

**34580. Рентгеноскопическое исследование структуры природных и химических волокон. О новейших успехах в рентгеноскопическом исследовании и результаты исследования. Нукусина,** Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Ind. Japan, 1956, **12**, № 3, 158—165 (японск.)

**34581. Определение степени полимеризации вискозного волокна в гидроокиси триметилбензиламмония. Собуэ, Фукухара, Камогава** (Sobue Hiroshi, Fukuhara Setsuo, Kamogawa Hiroyoshi), Когё кагаку дзасси, Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 4, 312—314 (японск.)

Вискозное волокно со степенью полимеризации (СП) 250—430 растворяли в 2,14 н. р-ре $(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)NOH$ (I), выдерживали в атмосфере $N_2$ и измеряли $[\eta]$ при 20°. В ф-ле $\eta/c = [\eta] + k[\eta]^2c$, где $\eta$ — уд. вязкость и $c$ — конц-ия р-ра, постоянная Хаггинса $k = 0{,}43$—$0{,}46$. Значения $[\eta]$ и $k$ изменяются с изменением конц-ии I. СП, вычисленная из ур-ния Штаудингера по вязкости в ацетоне, пропорциональна $[\eta]$ р-ра I. Э. Тукачинская

**34582. Исследование поперечного среза вискозного волокна по его окрашиванию. Като** (Direct dye staining of viscose rayon cross sections and some of its applications. Kato Koichi), Text. Res. J., 1957, **27**, № 10, 803—808 (англ.)

Предлагается новый метод окраски микросреза вискозного волокна р-ром прямого красителя Азин-Бриллиант-Синего с последующей промывкой окрашенного среза р-рами спирта. Полученные результаты аналогичны результатам, получаемым при окрашивании микросрезов красителями Виктория Голубой или Жентиан-Виолетовый, но методика проще. Разница в структуре внешнего ориентационного слоя и внутренних слоев волокна обнаруживается благодаря различной скорости диффузии и адсорбции красителя и различному набуханию внешнего и внутренних слоев волокна. Ориентационная рубашка окрашивается значительно медленнее, а удерживает краситель при промывке значительно прочнее. При испытании различных волокон новым методом оказалось, что хлопок, волокно ВХ (спряденное на ваннах, содержащих конц. $H_2SO_4$) и другие волокна окрашиваются так же, как внутренние слои, тогда как мерсеризованный хлопок, волокно Шинторамомен (спряденное на ванне из разб. $H_2SO_4$) и фортизан (волокно, регенерированное из ацетатного шелка) окрашиваются так же, как ориентационная рубашка. Приведены окрашенные микросрезы всех указанных волокон и подробное описание методики окрашивания микросрезов. А. Пакшвер

**34583. Определение процентного состава смесок волокон. Фукагава, Такэсима,** Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text and Cellulose Inds, Japan, 1957, **13**, № 4, 244—248 (японск.)

**34584. Качественное распознавание полиамидных (особенно рильсан) и полиэфирных волокнистых материалов. Штратман** (Die qualitative Unterscheidung von Polyamid- und Polyester — Faserstoffen unter besonderer Berücksichtigung des Rilsan. Stratmann Maria), Z. ges. Textilind., 1957, **59**, № 23, 981—982 (нем.)

В случае неокрашенных образцов в дополнение к хим. и микроскопич. анализам успешно применяется окрашивание красителями неокармин W, неокармин MS для качеств. распознавания различных полиамидных и полиэфирных волокон. Для окрашенных материалов требуется хим. анализ, который можно производить на предметном стекле. С этой целью изучено действие на полиамидные (найлон, перлон, рильсан) и полиэфирные (терилен, диолен, тревира, дакрон) волокна 6 н. и конц. холодной и кипящей соляной к-ты, холодной и кипящей лед. $CH_3COOH$, 98—100%-ной $HCOOH$, 80%-ного жидкого фенола, диметилформамида, р-ра хлорцинкиода, лактофенола и пр. В результате проведенных исследований дается схема выполнения анализов с целью распознавания перечисленных волокон. Рильсан во многих р-рителях ведет себя иначе, чем найлон и перлон. Р. Нейман

**34585. Переработка перлонового волокна хлопчатобумажным способом, свойства и производство волокон. Мей** (Zpracování perlonové stříže bavlnářským způsobem, vlastnosti a výroba vláken. Mey Walther), Textil (Českosl.), 1957, **12**, № 8, 286—291 (чешск.)

Сравниваются свойства волокна перлона (П), хлопка и вискозного волокна. Приводятся правила и приемы переработки П, независимо от того, вырабатывается ли пряжа из 100% П или его смеси с хлопком или вискозным волокном. Получены положительные результаты. Б. Вольфсон

**34586. Структура тканей из синтетических волокон. Кониси** (Konishi Y.) Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1956, **9**, № 6, 39—42 (японск.)

**34587. Виниловые волокна в производстве ковров. Фроже** (Vinylic fibres in the carpet industry. Froger Monsieur C.), Text. Marcury and Argus, 1957, **137**, № 3585, 1027—1028, 1042 (англ.)

**34588. Проклейка ниток из ацетатного волокна. Сэки** Тэйдзин таймусу, 1957, **27**, № 4, 2—6 (японск.)

**34589. Исследование процесса прядения вискозного шелка на машинах, работающих непрерывно, типа Нельсон и ВПЗ. Роснер** (Studium nad przędzeniem jedwabiu wiskozowego na maszynach pracujących systemem ciągłym typu Nelson i WPB. Rosner T.), Przem. chem., 1957, **13**, № 6, 354—358; № 7, 410—413 (польск.; рез. русск., англ.)

**34590. Факторы, влияющие на качество пряжи и ткани из искусственного волокна. Горкий** (Vlivy působící na jakost umělohedvábných krepových přízí a tkanin. Horký Jaroslav), Textil (Českosl.), 1957, **12**, № 7, 251—253 (чешск.)

Рассматриваются основные факторы, влияющие на качество пряжи (П) и ткани: исходный материал, степень крутки П и технич. условия получения П. Приводятся практич. данные, указывающие на характер влияния этих факторов. Б. Вольфсон

**34591. Нетканые изделия. Эллиот** (Faservliesstoffe. Elliot), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1956, № 5, 333—334, 336—337 (нем.)

Нетканые изделия из волокнистой массы, напр. нетканые изделия, склеенные вискозой, оказываются дешевле тканей из тех же волокон и часто с успехом заменяют ткани. Особенно ценны изделия из хлопка, проклеенные различными клеящими составами. Они могут быть применены для обивки окон, для замены тканей в обуви и в кожевенных изделиях, для электроизоляционных целей, для фильтрации, для изготовления книжных переплетов и др. Приводятся краткие

сведения о применении нетканых изделий в различных отраслях текстильной пром-сти и в технике. Предыдущую часть см. РЖХим, 1958, 3249.

А. Б. Пакшвер

---

34592 К. **Волокна из синтетических полимеров. Ред.** Хилл. Р. Перев. с англ. М., Изд-во ин. лит., 1957, 505 стр., илл. 32 р. 55 к.

34593 К. **Лекции по химии текстильной промышленности. Классификация текстильных волокон. Минеральные волокна... деструкция и другие изменения текстильных изделий.** Виджецци (Lezioni di chimica tessile. Classificazione delle fibre tessili. Fibre e filamenti minerali... degradazione e alterazione dei tessili. Vigezzi Enrico, Firenze, Ed. tip. Ed. univ., 1954, 350 p.) (итал.)

34594 П. **Непрерывное получение волокна из латекса кристаллического полимера.** Лё-Бёф (Making continuous fibers from a normally crystalline polymer latex. Le Boeuf Edgar W.) [Dow Chemical Co.]. Пат. США 2737436, 6.03.56

Прочное волокно получают из водн. дисперсии непластифицированного, кристаллич. полимера из группы винилиден-хлорида, -бромида, -цианида, -хлорбромида, -хлорцианида, -бромцианида и их сополимеров с меньшим кол-вом одного из компонентов. Дисперсия готовится эмульсионной полимеризацией соответствующих мономеров и содержит 30—45 вес.% частиц полимера, аморфных в момент образования и имеющих диаметр $\leqslant$ 1000 А (400—600 А). Полимер состоит из 80—90% $CH_2{=}CCl_2$ и 20—10% $CH_2{=}CHCl$ или 90—98% $CH_2{=}CCl_2$ и 10—2% $CH_2{=}CHCN$. Дисперсию выпускают тонкими струями на гладкую, не впитывающую поверхность, от которой образовавшееся волокно по высушивании отделяют, нагревают до т-ры плавления в течение времени, не вызывающего его разложения, охлаждают и вытягивают для ориентации и кристаллизации. Напр., смесь 85% $CH_2{=}CCl_2$ и 15% $CH_2{=}CHCl$ полимеризуют в водн. эмульсии с 2% от веса мономера анионактивного эмульгатора, при соотношении кол-в воды и мономера 55 : 45. Латекс стабилизируют 2% от веса диспергированного сополимера другого анионактивного эмульгатора. Латекс уплотняют добавлением 1% от веса полимера водорастворимой метилоксипропилцеллюлозы и используют в течение суток (опыт показал, что аморфное состояние сохраняется в течение 7 суток). Латекс выпускают из трубок, подобных по конструкции авторучкам, установленным параллельно, на гладкой стеклянной поверхности. Полученные полоски латекса быстро сушат ИК-лампами, волокнистый материал отделяют от стекла, нагревают до 170°, быстро охлаждают до 25° и вытягивают в 4—5 раз. Полученное волокно имеет овальное сечение и прочность на разрыв, превышающую 1400 *кг/см²*.

Ю. Васильев

34595 П. **Способ получения высококачественного волокна прядением водных растворов поливинилового спирта.** Бергмейстер, Грубер, Хекмайер, Маурер, Цёбелейн (Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Fäden durch Verspinnen wässriger Lösungen von Polyvinylalkohol. Bergmeister Eduard, Gruber Wolfgang, Heckmaier Joseph, Maurer Luitpold, Zoebelein Hugo) [Waeker — Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 958695, 21.02.57

Предлагается простой способ получения пригодного для прядения водн. р-ра поливинилового спирта (ПС), не требующий необходимых в обычном процессе получения ПС операций осаждения, высушивания и растворения. Полученный в соответствии с пат. 848415 после кислотного омыления эмульгированного в воде поливинилацетата водн. р-р ПС доводится до pH > 6 и прядется обычным способом. Полученные нити после обработки $CH_2O$ в присутствии NaCl и HCl или $HClO_4$ при повышенной т-ре обладают высокими физ.-мех. свойствами и устойчивы при кипячении и к р-рителям. Напр., 335 *кг* водн. эмульсии поливинилацетата, содержащей 60% твердого поливинилацетата, смешивается с 300 *кг* воды, 4 *кг* конц. HCl, 0,05 *кг* $NaClO_4$, 200 *кг* $CH_3OH$. При отгонке образующегося метилацетата поливинилацетат омыляется до желаемого числа омыления. После разбавления водой полученный прядильный р-р доводится примерно до pH > 6 и затем прядется известным способом. Волокно обрабатывают альдегидом и после основательной промывки пропитывают вспомогательными текстильными средствами, высушивают, получают (при желании) извитость при т-рах между 100° и 200° и нарезают.

Р. Нейман

34596 П. **Метод и аппаратура для непрерывного удаления мономера из поли-ε-капрамида.** Кемниц (Verfahren und Vorrichtungzum kontinuierlichen Entfernen von monomeren Bestandteilen aus polymerem ε-Aminocaprolaktam. Kemnitz Walter). Пат. ГДР 12916, 25.03.57

Расплав полимера перед прядением подается в обогреваемый сосуд, где в тонком слое поступает на фильтр, соединенный с вакуумом. В случае свечевого фильтра расплав может продавливаться или внутрь фильтра снаружи, или наоборот. Фильтр может иметь 2 поверхности, через которые продавливается расплав. Одновременно с удалением мономера происходит эвакуация расплава. Напр., нагнетательный насос подает полимер, содержащий 8—12% низкомолекулярных соединений, в обогреваемый сосуд, в котором находится фильтр, соединенный с вакуумом. Внутренний диаметр сосуда и внешний диаметр фильтра подобраны таким образом, что расплав распределяется тонким слоем по поверхности, соединенной с насосом. Низкомолекулярные соединения отводятся от фильтра в конденсатор. Метод применим как для группового, так и для индивидуального питания фильер.

П. Волохина

34597 П. **Способ получения прочной и свободной от пузырьков вискозной щетины из целлюлозы лиственных деревьев и соломы.** Бёрнер (Verfahren zur Herstellung von festen und bläschenfreien Viskoseborsten aus Laubholz- und Strohzellstoff. Börner Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 964719, 29.05.57

Прядение щетины по вискозному способу из целлюлозы (I) лиственных пород, картофельной ботвы, соломы сильно осложняется образованием большого кол-ва пузырьков. Предлагаемый процесс отличается тем, что приготовленная обычным путем щел. I из I лиственных пород или соломы сульфидируется при т-ре 22—27,5° с 9—18% $CS_2$ (от веса I). Прядение ведется на ванне с разб. к-той и незначительным содержанием солей. Для повышения прочности и удлинения при испытаниях с узелком свежеспряденную щетину промывают, десульфируют, отбеливают и сушат в свободном состоянии. Напр. 5 *кг* буковой I замачивают в течение 2 час. в 18%-ном р-ре NaOH при 20°, отжимают до 2,5—3,0-кратного веса и затем 3 часа измельчают, причем т-ра в измельчителе повышается до 22—28°. После 15 часового созревания при 28° 13 *кг* щел. I (с содержанием 32% I) сульфидируются с 600 *мл* $CS_2$ в течение 3 час. В процессе сульфидирования т-ра повышается с 22° до 27,5°. Ксантогенат растворяется в 36,5 *л* 6%-ной NaOH и 4 *л* воды при т-ре 12° в течение 7 час. Затем фильтруется через неваляное сукно из поливинилхлорида. Вискоза содержит: 7,3% I, 7,7% NaOH, 1,07% S, вязкость по падению шарика 18,8 и электролитное число (ЭЧ) 72, (ЭЧ определяется титрованием $(NH_4)_2SO_4$ в присутствии мочевины с

постоянной конц-ней 15%). Прядильная ванна содержит 11,5% $H_2SO_4$ и 26,5% $Na_2SO_4$, т-ра 50°. Фильера с одним отверстием (диаметр отверстия 1,1 *мм*) при подаче насосика 34 *мл/мин*. Щетина наматывается на барабан. При титре 1100 денье прочность на разрыв достигает 1,1 *г/денье*, удлинение 12—14%, прочность с узелком 0,51 *г/денье* и удлинение с узелком 1—2%.

Р. Нейман

**34598 П. Способ измельчения щелочной целлюлозы.** Хильдебрандт (Verfahren zum Zerfasern von Alkalicellulose. Hildebrandt Friedrich) [Spinnfaser A.-G.]. Пат. ФРГ 963239, 2.05.57

Качество щел. целлюлозы влияет не только на все стадии вискозного произ-ва, но и на качество получаемого волокна. Преимуществом предлагаемого режима измельчения является возможность проще достигать желаемой степени деструкции целлюлозы и определенной вязкости вискозы. Удлиненный процесс измельчения дает лучшую гомогенизацию и набухание целлюлозных волокон, позволяет сократить предсозревание и начинать сульфидирование при более низкой т-ре с меньшим кол-вом $CS_2$. Повышенная т-ра первоначальной стадии (1 час) измельчения (30—35°) достигается без подогрева. Охлаждение до $\sim$ 20° ведется при вакууме; время измельчения при этой т-ре $\geqslant$ 10 час.; одновременно протекает процесс предсозревания.

Р. Нейман

**34599 П. Способ введения пигментов в вискозные волокна или ленты** (Procédé de pigmentation des fils ou rubans à base de viscose) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord (Etablissements Kuhlmann)]. Франц. пат. 1114803, 17.04.56

Стабильные суспензии пигментов, пригодные для добавки в прядильные вискозные р-ры, получают введением пигментов в 3—6%-ный р-р гликолевого или пропилгликолевого эфира целлюлозы в разб. (5—10%) щелочи. Напр., к 100 *л* водн. р-ра, содержащего 4% гликолевого эфира целлюлозы и 5% щелочи, добавляют 12,5 *кг* $TiO_2$. Получают очень стабильную, гомог. суспензию, которую можно фильтровать или отстаивать для удаления крупных частиц пигмента. Суспензию добавляют в смеситель с вискозным р-ром непосредственно перед прядением. Аналогичным способом могут быть добавлены красители и газовая сажа.

С. Савина

**34600 П. Устройство для отливки пленок и способ его изготовления.** Хорбак, Пейст (Film casting device and process of making the same. Horback William B., Paist Walter D.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2715584, 16.08.55

Для увеличения срока службы поверхностей пленкоотливочных барабанов (Б) и улучшения качества пленки на Б наносят простой или сложный эфир целлюлозы, регенерируют целлюлозу (I) на поверхности и для создания пространственной структуры обрабатывают диальдегидом. Напр., Б покрывают ацетатом I, содержащим 56% связанной $CH_3COOH$, затем покрывают четырьмя слоями аэролака, содержащего 15% этил-I и 0,6% KOH в $CH_3OH$. По высыхании пленку этил-I снимают, обнажая покрытие из ацетата I, регенерированное на глубину 0,11 *мм*. Далее на это покрытие наносят р-р (в вес. ч.) 75 глиоксаля, 2,5 щавелевой к-ты и 475 воды, причем барабан совершает 10 оборотов. Продолжительность обработки 10 мин.

Э. Тукачинская

**34601 П. Способ производства шлангообразных полых нитей из медноаммиачных растворов целлюлозы.** Рис, Рейхле (Verfahren zur Herstellung von schlauchartigen Hohlfäden aus Kupferoxyd-Ammoniak-Celluose-Lösungen. Ries Wilhelm, Reichle Alfred) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 961287, 04.04.57

Способ получения полых шлангообразных нитей из медно-аммиачных р-ров целлюлозы основан на том, что формование производится на сильно щел. прядильной ванне при высокой т-ре так, что внутри образовавшейся в первую очередь оболочки нити из не скоагулированного еще р-ра выделяется газообразный $NH_3$, который не может продиффундировать через оболочку и раздувает ее, образуя полую шланговую нить. Напр., определенное кол-во медно-аммиачного р-ра целлюлозы, подаваемое прядильным насосиком, поступает из фильеры с поперечным сечением круглой, прямоугольной или иной формы в горячую ванну с 10%-ным NaOH при 70°. Горячая щелочь находится в желобе длиной 4 *м*. Нить, пройдя в щелочи путь 1—2 *м*, раздувается; образуется шлангоподобная полая нить, которая принимается на вытягивающее устройство и обычным образом промывается к-той от меди и водой — от к-ты.

Р. Нейман

**34602 П. Способ фиксации текстильных материалов из полиамидов** (Procédé de fixation de textiles à base de polyamides) [Institut für Textiltechnologie der Chemiefasern]. Франц. пат. 1123469, 21.09.56

Патентуется способ фиксации полиамидных волокон на основе ε-капролактама обработкой водн. р-рами таких поверхностноактивных в-в, как алкилсульфаты, алкилсульфонаты, продукты конденсации окиси этилена (сапал Р), альбумина (ламепен), жирных к-т (вофапон) и др. Благодаря этому последующая фиксация изделий может проводиться при сравнительно низких т-рах, не вызывающих ухудшения свойств волокна. Напр., полиамидный шелк с круткой 1000 витков на *м* обрабатывается на перфорированных бобинах 30 мин. при т-ре, близкой к кипению, в ванне, содержащей 20 *г/л* сапала Р. Затем вода удаляется под вакуумом или центрифугированием и шелк перематывается. При произ-ве трикотажа, тканей и других изделий образование сукрутин не наблюдается. После окраски изделия фиксируются насыщ. паром при давл. 1,5 *атм*.

С. Савина

---

См. также: Материалы майского Пленума ЦК КПСС 31307, 31308. Общие вопросы 34752. Полипропилен 34364, 34376, 34378. Политетрафторэтилен 34381. Целлюлоза 34631, 34632. Замасливатели ацетатного шелка 34784. Физ.-механич. св-ва волокон 34914. 34950. Идентификация волокон 34780

## ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

**34603. Целлюлоза.** Мигита, Мокудзай когё, Wood Ind., 1955, 10, № 7, 22—24 (японск.)

Успехи в технологии произ-ва целлюлозы в Японии за последние 10 лет.

Э. Тукачинская

**34604. Финский научно-исследовательский институт целлюлозы и бумаги и его связь с промышленностью.** Серлахиус (Teollisuus ja keskuslaboratorio. Serlachius R., Erik), Paperi ja puu, 1956, 38, № 8, 355—356 (финск., шведск., англ.)

**34605. Подготовка инженеров целлюлозно-бумажной и смежных отраслей промышленности.** Мак Брейн (The scope of industrial engineering in the pulp and paper and allied industries. Mak Brayn I. M.), Tappi, 1956, 39, № 1, A177—A179 (англ.)

Обсуждение экономич. вопросов произ-ва и состояния подготовки кадров для пром-сти, в частности целлюлозно-бумажной с 1940 по 1950 г.

М. Белецкая

**34606. Химическая окорка лиственных пород, произрастающих в пойме.** Таммидж, Фернивал (Chemical debarking in bottomland hardwoods. Gammage John L., Furnival G. M.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, 20, № 9, 78, 80 (англ.)

При хим. окорке на корню ясеня, тополя, ильма, дуба и ряда других лиственных пород, произрастающих в низких местах, мышьяковистокислый натрий наносят по методу кольцевания. Независимо от сезона обработки через 3—6 месяцев кора с деревьев снималась так же легко, как в период сокодвижения.
Н. Рудакова

34607. **Химическая окорка. Вильямс** (Chemical debarking. Williams M. B.), Forest. Chronicle, 1955, 31, № 1, 109—110 (англ.)

34608. **Древесная масса из щепы и других отходов лесопильного производства. Кинк** (Tremasse av småvirke og sagbruksavfall. Kinck Hans E.), Norsk skogind., 1957, **11**, № 10, 390—392 (норв.; рез. англ.)

Описан новый способ изготовления древесной массы из щепы. Исследования в лабор. и заводских условиях дали благоприятные результаты (уменьшение потребности в электроэнергии и рабочей силе и снижение себестоимости единицы продукции по сравнению с произ-вом древесной массы из баланса). Рекомендуется строительство небольших древесномассных з-дов, работающих по новому способу, вблизи деревоперерабатывающих произ-в. Э. Тукачинская

34609. **Изучение прочности древесной массы, полученной из древесины южной сосны. Линдберг, Мак-Лорин** (Orienting studies concerning strength properties of Southern pine groundwood. Lindberg Nils J., MacLaurin D. J.), Paperi ja Puu, 1955, 37, № 8, 409—416 (англ.; рез. шведск.)

34610. **Роль номограмм в целлюлозно-бумажной промышленности. Шмид** (Nomogramy pomáhají výrobě. Schmied J.), Papír a celulosa, 1957, **12**, № 11, 253—256 (чешск; рез. русск., нем., англ.)

Многие вычисления могут быть упрощены и ускорены при помощи номограмм. Рассмотрены принципы, на основании которых могут быть составлены номограммы. В качестве примера разработана и составлена приведенная в данной работе номограмма для определения содержания α-целлюлозы.
А. Хованская

34611. **Водоснабжение в целлюлозной промышленности. Винквист** (Moderna metoder inom cellulosaindustriens vattenförsörjning. Winqvist Gustaw), Norsk skogind., 1955, **9**, № 9, 314—320 (шведск.; рез. англ.)

34612. **О поведении смесей целлюлоз. Хёппер** (Ueber das Verhalten von Zellstoffmischungen. Höpner Theodor), Wochensl. Papierfabr., 1956, **84**, № 24, 1020—1022 (нем.)

Физические и хим. свойства целлюлозы (Ц), получаемой при одновременной варке в автоклаве образцов различной древесины (каждый из которых окружен проволочной сеткой) близки между собою, напр. степень полимеризации сульфатной Ц из шести сортов тропич. древесины колебалась в пределах 1240—1250 (при 140°) и 608—740 (при 170°); для Ц из зимней древесины ели 1950, из весенней — 1920. При смешивании Ц с разным морфологич. строением (с длинным и коротким, тонким и толстым волокном и т. д.) в определенных соотношениях свойства получаемой смеси обычно можно рассчитать.
Н. Рудакова

34613. **Багасса, получение из нее целлюлозы и ее роль в целлюлозно-бумажной промышленности Индии. Джайн** (Bagasse — its pulping and role in Indian pulp and paper industry. Jain S. C.), Indian Pulp and Paper, 1957, **12**, № 3, 163—166 (англ.)

В 1960—61 г. произ-во целлюлозы (Ц) в Индии увеличится до 540 000 *т*. Ц до сих пор получали из бамбука, но запасы его ограничены и поэтому замена его багассой является важнейшей задачей. Подробно освещены вопросы хранения запасов багассы, подготовки к произ-ву Ц и различные методы произ-ва из нее Ц — периодические и непрерывные (варка с $HNO_3$, кислый сульфитный способ, применявшийся до II Мировой войны на Тайване, моносульфитный метод, нейтр. сульфитный метод, натронный и сульфатный метод, механико-хим. процесс). Описан и ряд непрерывных методов: метод Помилио, используемый на з-дах на Филиппинах, в Индии, Бразилии, Huguento-процесс (Франция), Morley-процесс (Англия), Камут (Скандинавия) и Pandia-процесс, недавно разработанный в США.
А. Закощиков

34614. **Рост применения соломенной целлюлозы в бумажной промышленности. Вамош, Меро, Лендьел** (Rising utilization of straw pulp in the paper industry. Vamos George, Mero Tibor, Lengyel Paul), Tappi, 1957, **40**, № 7, A180—A188 (англ.)

Применение соломы (С) для произ-ва всех видов целлюлоз (Ц), в том числе и высококачеств. возрастает. Общее кол-во получаемой С выражается в 664600 тыс. *т*, из них в СССР 100 000 тыс. *т*. Средняя длина волокна у соломенной Ц С 0,8—1,5 *мм*. Пониженное содержание лигнина, повышенное содержание пентозанов, золы, требуют при получении соломенной Ц применения более мягких условий. Высокое содержание пентозанов в соломенной Ц затрудняет обезвоживание полотна на сетке бумажной машины и прохождение мокрого полотна бумаги через первые 2 пресса бумажной машины. Рисовая С отличается от других видов С более высокой прочностью во влажном состоянии.
А. Закощиков

34615. **Использование отходов лесопильного производства в сульфитно-целлюлозной промышленности. Вурц, Вурц** (Sägeabfallholzverwertung in der Sulfitzellstoffindustrie. Wurz Otto, Wurz Erich), Das Papier, 1954, 8, № 23—24, 535—541 (нем.; рез. англ., франц.)

34616. **О химизме процесса сульфитной варки древесины.**— (O kemizmu procesa kuhanja drveta sulfitnim postupkom.—), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 11, 230—234 (сербо-хорв.)

Исследован процесс делигнификации древесины в процессе сульфитной варки.
З. Б.

34617. **Новые данные по теории сульфитной варки и их значение для практики. Элиашберг М. Г.** В сб.: Новая техника в произ-ве сульфитной целлюлозы. М.—Л., Гослесбумиздат, 1956, 5—20

См. также РЖХим, 1958, 6590

34618. **Кислотная конденсация лигнина. Тищенко Д. В.**, Бум. пром-сть, 1957, № 12, 5—10

Обзор. Рассмотрены явления «конденсации» и «инактивации» лигнина в процессе сульфитных варок. Сопоставлена химия лигнина и химия фенольноальдегидных смол. Библ. 33 назв.
А. Х.

34619. **О различной растворимости твердых лигносульфонатов при сульфитной варке целлюлозы. Розенбергер Н. А.**, Бум. пром-сть, 1957, № 10, 4—7

Установлено, что скорость сульфитной варки при натриевом и аммониевом основаниях возрастает, вследствие повышенной растворимости лигносульфонатов одновалентных катионов. Лигнин (Л) древесины химически взаимодействует с солями HCNS и с тиомочевиной; повышение активной кислотности р-ра и увеличение конц-ии роданидов или тиомочевины увеличивает скорость этих р-ций. Р-ции роданирования и сульфонирования Л при одновременном протекании являются конкурирующими. В зависимости от соотношения конц-ий роданистой соли и связанного $SO_2$ преобладает та или другая р-ция. Высказано предположение, что: 1) обе конкурирующие р-ции Л

подчиняются общим закономерностям и их скорости находятся в прямой зависимости от конц-ии водородных ионов и конц-ии роданистой или бисульфитной соли и 2) CNS реагирует с теми же функциональными группами Л, которые активно участвуют в р-ции сульфонирования. Тиосульфат в условиях сульфитной варки реагирует с природным или частично сульфонированным Л древесины, уменьшая растворимость лигносульфонатов; действие $H_2S$ аналогично действию тиосульфата, поэтому для уменьшения развития побочных р-ций рекомендуется применять чистую варочную к-ту и устранять ее загрязнение отработанными щелоками при сдувках. А. Хованская

34620. **Влияние длительности варки и концентрации $SO_2$ в варочной кислоте на выход сахаров в щелоке. Бутко Ю. Г.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. В. М. Молотова, 1956, вып. 4, 120—132

Пентозаны, основную часть которых составляет ксилоза (К), переходят в р-р наиболее интенсивно, в первой стадии варки. Разрушение пентоз усиливается к концу варки. Наименее устойчива в условиях варки арабиноза, более устойчива метилпентоза и наиболее устойчива К. Образование глюкозы, а также маннозы, составляющей примерно 50% всех гексоз, происходит в течение всей варки. Максим. выход галактозы получен после 6 час. варки при 135°, при дальнейшем увеличении варки кол-во галактозы в щелоке снижается. Разрушение сахаров при увеличении продолжительности варки связано с ускорением в конце варки побочных р-ций. Повышение конц-ии растворенной $SO_2$ в варочной к-те повышает активную кислотность и ускоряет процесс гидролиза, что приводит к увеличению выхода сахара. Оптимальная конц-ия $SO_2$ при варке древесины 5%, при варке холоцеллюлозы 6%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 63350. М. Шпунтова

34621. **Сульфитная варка древесины с добавкой щелочных агентов. Курияма, Корэмацу, Табути** (Kuriyama Sutezo, Karematsu Mikio, Tabuchi Kimitaka), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 12, 945—947 (японск.)

Опилки красной сосны обрабатывали сульфитным р-ром, в который были добавлены различные кол-ва (до 12,6%) $NaHCO_3$, $Na_2CO_3$, NaOH или $Na_2S$, при 145 или 175° в течение различного времени (до 10 час.). Определяли кол-во лигнина, $CH_3O$ и связанной серы. Целлюлоза, содержащая ~ 82% α-целлюлозы, была получена (выход ~ 46—49%) при обработке указанной щепы с 10% $Na_2SO_3$, содержащего $Na_2S$ (15% от р-ра) в течение 4—8 час. пр 175°. Э. Тукачинская

34622. **Требования к вискозной целлюлозе, предназначаемой для производства шинного корда. Уокер** (Dissolving pulp for rayon tire cord end-use requirements. Walker Forestier), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 8, 127—131 (англ.)

В качестве основных требований к вискозной целлюлозе указаны: высокая степень однородности, максим. содержание 1,4 β-полиглюкозана, при миним. содержании золы, экстрактивных в-в, затрудняющих процесс фильтрования вискозного р-ра и ухудшающих качество готовых изделий. М. Белецкая

34623. **Сульфитная варка с высоким выходом целлюлозы. VI. Характеристика сцепления. Показатель легкости размола. Вудс, Харт** (High-yield sulphite pulping. Part VI. Cohesive ratings: and index of the ease of fiberizing. Woods J. M., Hart J. S.), Pulp and paper Mag. Canada, 1955, 56, № 3, 171—178 (англ.)

Описан метод «Cohesive rating», позволяющий при помощи диноразбивателя определить величину относительной мощности, потребной для размола до одного и того же градуса двух целлюлоз, полученных с высоким выходом. Часть V см. РЖХим, 1956, 59881.

34624. **Сульфитная варка с высоким выходом целлюлозы. VII. Диаграмма Росса — графический метод анализа процесса варки целлюлозы и других экстракционных процессов. Страпп** (High-yield sulphite pulping. Part VII. The ross diagraman analytical guide for chemical pulping and other extraction processes. Strapp R. K.), Pulp and paper Mag. Canada, 1955, 56, № 3, 179—185 (англ.)

34625. **Отходы сортирования сульфитной целлюлозы. I. Химические свойства феноллигнина. II. Окисление нитробензолом протолигнина и сульфитного феноллигнина. Кондо, Танака** (Kondo Tamio, Tanaka Jiro), Нихон рингаккайси, J. Japan. Forest. Soc., 1955, Spec. Issue, 361—363; 37, № 8, 342—345 (японск.; рез. англ.)

*I.* В отходах от сортирования (ОС) сульфитной (ОС-1) и сульфатной целлюлозы (ОС-2), а также в ядровой древесине (ЯД) *Pinus densiflora* определено содержание лигнина на Класону, $CH_3O$, S, в-в (ЭВ), экстрагируемых смесью спирта и $C_6H_6$, и золы. Содержание S в ОС-1 и ОС-2 соответственно 1,02 и 0,97%. В лигнине из ОС-1, ОС-2 и ЯД после диализа (для удаления свободной S) определено содержание $CH_3O$ и S. Путем обработки флороглюцином и 1 н. HCl проэкстрагированных спирт-бензольной смесью ОС-1 и ЯД показано, что ОС-1 связывает меньшее кол-во флороглюцина, чем ЯД. По данным хроматографии на бумаге ЭВ ОС-1 содержат небольшое кол-во пиносильвина, его монометилового эфира и монометилового эфира дигидропиносильвина. В продуктах окисления ЭВ ОС-1 перманганатом калия обнаружена бензойная к-та.

*II.* Путем окисления нитробензолом в щел. среде установлено, что: а) структурной единицей лигнина из сосновой древесины и феноллигнина (из ОС) является *n*-оксифенил, б) выход ванилина из отходов сортирования (сучков) снижается до ≈40% по сравнению с нормальным выходом из исходной древесины. М. Нагорский

34626. **Проблемы щелочной варки древесины. II. Прей** (Probleme des alkalischen Holzaufschlusses. II. Prey V.), Österr. Chem.-Ztg., 1956, 57, № 7—8, 101—105 (нем.)

Изложены результаты исследования методом хроматографии на бумаге к-т гемицеллюлозы. Часть I см. РЖХим., 1957, 62198. Г. Брахман

34627. **Влияние добавления черных щелоков при щелочной варке на прочность и качество отбелки целлюлозы. Дин, Сол, Тернер** (The role of added black liquor in alkaline pulping. Effect on pulp strength and bleaching characteristics. Dean J. C., Saul C. M., Turner C. H.), Proc. Austral. Paul and Paper Ind. Techn. Assoc., 1956, 10, 84—98 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 46344

34628. **К вопросу о водном и кислотном предгидролизе перед сульфатной варкой целлюлозы. Карливан В. П., Одинцов П. Н.**, Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, 14, 89—97

Степень торможения делигнификации при сульфатной варке зависит от условий предварительной обработки водой и кислотной обработки. Кислотность лигнина при жесткой обработке увеличивается, содержание метоксилов в нем изменяется незначительно. Лигнин уплотняется, общее кол-во гидроксилов, карбонилов и выход ванилина снижаются. А. Хованская

34629. **Изучение роли восстановительно-окислительного потенциала и гемицеллюлоз в процессе сульфатной варки целлюлозы. Энквист, Хольм, Кеурула, Мартелин** (Experiments concerning the role of redox potential and hemicellulose during sulfate cellulose digestion. Enkvist Terje, Holm

Björn, Kourula Aarre, Martelin Jarl Erik), Paperi ja puu, 1957, 39, № 6, 297—302 (англ.)

Результаты сульфатных варок (СВ) еловой древесины, из которой удалено 10,6% по весу гемицеллюлоз (ГЦ), и обычной еловой древесины, с добавлением в варочный р-р извлеченных из другого образца ГЦ, показали, что присутствие ГЦ не влияет на ход СВ. Восстановительно-окислительный потенциал (ВОП) в процессе варки целлюлозы по различным методам в начальной стадии варки изменяется параллельно с эффективностью делигнификации древесины, но растворяющиеся в-ва существенно снижают ВОП. Глюкоза, аскорбиновая к-та, хлористое олово, гипофосфат натрия, формиат натрия, красный фосфор и сульфат железа в качестве восстановителей в процессе СВ показали резкое ингибирующее действие (выход целлюлозы увеличивался). Пирокатехин, пирогаллол, цинк, $As_2O_3$, $H_3PO_3$, $NaNO_2$, гидразин — не показали в качестве восстановителей благоприятного эффекта, по сравнению с сульфидом. Отмечается более энергичное действие на делигнификацию древесины сульфидов при сульфатной варке, по сравнению с действием NaOH в натронных варках и объясняется это присоединением S с реакционными группами лигнина (Л), в связи с чем молекулы Л предохраняются от конденсации в нерастворимые продукты. Л сульфатных варок более легко растворим в 96%-ном спирте, чем Л от натронных варок. Очевидно что средний мол. вес сульфатного Л меньше, чем вес Л от натронных варок.

А. Закощиков

34630. **Изучение адсорбции ксилана на волокнах целлюлозы в процессе сульфатной варки. Ильнер, Энстрём** (Studies of the adsorption of xylan on cellulose fibres during the sulphate cook. Yllner Sven, Enström Barbro), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 15, 549—554 (англ.; рез. шведск., нем.)

Адсорбция целлюлозой (Ц) ксилана (К), выделенного из холоцеллюлозы березы, протекает интенсивно при более высоких т-рах. Опыты гетерог. гидролиза (2,5 н. $H_2SO_4$, 6 час. при 96°) различных Ц из березы показали, что К в сульфатной Ц в 2,5 раза устойчивее к гидролизу, чем в сульфитной Ц; в этом отношении холоцеллюлоза сульфатной варки может быть приравнена обычной сульфатной Ц. Присутствие в сульфатных Ц небольшого кол-ва уроновой к-ты (2,9% против 9—12% природного К в березовой древесине) и результаты опытов позволяют авторам предположить, что адсорбция К волокнами Ц по существу является его кристаллизацией. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 63370.

Ю. Вендельштейн

34631. **Получение целлюлозы равномерной по молекулярному весу для получения вискозы в одном аппарате. Боннесс** (Die Herstellung von Direktviskosezellstoffen engerer Polymolekularität. Bonness Hans), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 8, 234—239 (нем.)

Для получения вискозы в одном аппарате необходимо применять целлюлозу (I) высокой реакционной способности с низкой вязкостью (50 *мпуаз*). Присутствие фракций со степенью полимеризации (СП) $< 200$ нежелательно, так как они снижают качество волокна. Присутствие фракций с СП $> 700$ приводит к ухудшению фильтруемости вискозы. I должна иметь фракционный состав (от общего веса навески) фракции: с СП $< 100$ 1,8%, СП от 100—200 4,2%, с СП 200—600 89,0%, с СП 600—750 5,0% и с СП $> 750$ 0%, при средней СП 320—350. Приводится 6 режимов сульфатной варки древесины с целью получения подобной I, из них 3 режима с жесткой варкой древесины ($\sim 5$ час., снижение вязкости I после варки до 90—100 *мпуаз*) и мягкой отбелкой I после варки (расход хлора $\sim 6$%). Конечная вязкость I после варки и отбелки 50 *мпуаз*. Три других режима основаны на мягкой варке (1,5 до 2,5 час., снижение вязкости после варки до 150—180 *мпуаз*) и жесткой отбелке (расход хлора 7,0—7,5%). Вязкость готовой I также равна 50 *мпуаз*. Режимы отличаются между собой предварительной обработкой древесины перед варкой: предварительная запарка древесины в буферном р-ре; такая же запарка без добавления буфера; без предварительной запарки. Во всех случаях выход I из древесины 34,8—37,7%, самый низкий при предварительной запарке без буфера и наиболее высокий при такой же запарке с буфером. По равномерности I по мол. весу мягкая варка и жесткая отбелка дает более хорошие результаты. Наилучшие результаты получены при мягкой варке, жесткой отбелке и предварительной запарке без буфера, хотя выход I при этом снижается до 34,8%. Приведены кривые распределения по мол. весу.

А. Пакшвер

34632. **Технические вопросы в области производства сульфатной целлюлозы для искусственного шелка. Фукуда**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, 11, № 11, 706—709 (японск.)

34633. **Сульфидность как переменная величина в производстве целлюлозы из западного красного кедра: влияние отношения $Na_2S$ к древесине на свойства целлюлозы. Кристиансен, Харт, Росс** (Sulphidity as a variable in the pulping of western red cedar: the effect of the $Na_2S$/Wood ratio on pulp properties. Christiansen C. B., Hart J. S., Ross J. H.), Tappi, 1957, 40, № 5, 355—361 (англ.)

Проведена серия опытных варок с р-ром с постоянной активной щелочностью и изменяющейся сульфидностью. Из древесины красного кедра в этих условиях получена отбеливаемая целлюлоза с высокими показателями при удовлетворительных выходах. Скорость варки зависит как от щелочности, так и от содержания сульфида в варочном р-ре. Нежелательное влияние высокой щелочности устранимо добавлением сульфида. Изменение добавки сульфида в пределах 3—5% незначительно влияет на результаты варки. Прибавление сульфида выше указанного кол-ва увеличивает выход и улучшает физ.-хим. свойства целлюлозы.

М. Чудаков

34634. **Использование отработанного сульфитного щелока в варочном растворе при производстве крафт-целлюлозы. Манбру** (Sulfitavlut som kokvätska vid sulfatcellulosakokning. III. Mannbro Nils), Svensk papperstidn., 1955, 58, № 15, 525—541; № 16, 571—577 (шведск.)

Начало см. «Svensk Papperstidn», 1952, 55, 665—667

Э. Т.

34635. **Ускорение промывки сульфатной целлюлозы в диффузорах. Струнников Н. А., Слятский Б. И.**, Бум. пром-сть, 1957, № 1, 17—22

Изучены различные схемы и варианты технологич. режима промывки целлюлозы в двухъярусных диффузорах. Наиболее выгодным автор считает режим промывки по сдвоенной системе, когда верхний ярус одного диффузора промывается последовательно с верхним ярусом другого и одновременно нижний ярус одного с нижним ярусом другого.

А. Х.

34636. **Лабораторные данные по получению сульфатным способом целлюлозы с большим выходом. Поппель** (Cîteva date privitoare la obţinerea în laborator a celulozei de mare randament (C. M. R.) prin procedeul sulfat. Poppel E.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 7, 236—238 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Варки еловой древесины проводили при 165°, в течение 145—185 мин. (общий оборот); общая конц-ия щелочи, считая на абсолютно сухую древесину, 20—25% ($N_2S$ 39,3 *г/л*); размалывали в горячем щелоке в

шаровой мельнице. Физ. и мех. свойства полученной массы такие же, как при обычных сульфатных варках; выход 64% вместо 50%. А. Х.

**34637. Определение расхода щелочи и серы на различных стадиях сульфатной, натронной, сульфитной и сульфитной нейтральной варок еловой древесины. Энквист** (Determinations of the consumption of alkali and sulfur at various stages of sulfate, soda and alkaline and neutral sulfite digestion of spruce wood. Enkvist T.), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 17, 616—620 (англ.; рез. шведск.; нем.)

Определен расход щелочи и серы на различных стадиях варки еловой древесины по различным методам. При сульфатных и натронных варках при 130—140° расход щелочи и растворение полисахаридов идут параллельно, лигнин продолжает растворяться и позже, на что щелочь дополнительно не расходуется. При сульфатной варке при 100—130° расход S в 3 раза меньше, чем при 160°, но и при 160° $\sim 2/3$ сульфидной S находится в черном щелоке. За 3 часа варки при 160° связывается $\sim$1% S от веса древесины или $\sim$**4%** от лигнина. При варках с р-ром, содержащим 37,5 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; 22 *г* $KH_4PO_4$: 42,9 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$, расход S возрастает до 90% от взятого кол-ва. При этом уже при 22° S потребляется больше, чем при 160° при сульфатной варке. При щел. сульфитной варке расход S мало отличается от расхода при сульфатной варке и резко возрастает при кислой сульфитной варке. Предварительная обработка древесины формальдегидом на расход S не влияет. А. Закощиков

**34638. Лабораторные данные по получению полуцеллюлозы из камыша моносульфитным способом. Кац** (Studiul de laborator al unor parametri la obținerea pastei semichimice SNS din stuf. Katz S.), Celuloză și hîrtie, 1956, 5, № 10, 274—277 (рум.; рез. русск., нем.)

Описана схема обработки камыша сульфитом Na, увлажненного $NaHCO_3$, и характеристики полученной массы, а также влияние черных нейтр. сульфитных щелоков при их использовании в этом процессе на показатели получаемой полуцеллюлозы. А. Хованская

**34639. Современное состояние отбелки целлюлозы. Хентола** (Nykyinen tilanne valkaisuaialla. Hentola Yrjö), Paperi ja puu, 1956, 38, № 9, 425—428 (финск.; рез. англ.)

Улучшение в области отбелки в значительной степени основывается на промышленном применении $ClO_2$ и перекисей. Их преимущества особенно очевидны при отбеливании крафт-целлюлозы и древесной массы. При отбеливании сульфитных целлюлоз и полуцеллюлоз применяют в основном хлор, щелочь, гипохлорит. Только некоторые з-ды употребляют $ClO_2$ для сульфитной целлюлозы для улучшения ее чистоты. Наблюдается тенденция к отбелке при высоких конц-иях. Отмечается необходимость улучшения качества воды, используемой в процессе отбелки и промывки, так как загрязненность воды часто мешает увеличению степени белизны. М. Чочиева

**34640. Изучение влияния равновесия системы хлор — вода при хлорировании целлюлозы. Хентола, Стоун** (A study of the influence of the equilibrium of the chlorine — water system on the course of pulp chlorination reactions. Hentola Yrjö, Stone J. E.), Tappi, 1957, 40, № 5, 396—402 (англ.)

Описаны опыты по хлорированию с изменением в широких пределах кол-ва активного хлора в р-рах, при различной конц-ии водородных ионов и хлоридов в р-ре. На основании полученных результатов сделано заключение, что конц-ия ионов хлорида не влияет заметно на р-цию хлорирования и белизну получаемой целлюлозы. По-видимому влияние конц-ии водородных ионов не объясняется влиянием на процесс отбелки равновесной системы хлор — вода. Важность равновесия системы хлор — вода на ход р-ций хлорирования переоценена. Отношение конц-ии элементарного хлора к хлорноватистой к-те не влияет на ход р-ции при pH, когда хлор и хлорноватистая к-та являются активными компонентами р-ра. Влияние конц-ии водородных ионов на ход р-ции хлорирования объяснено взаимодействием водородных ионов с некоторыми компонентами целлюлозы. А. С.

**34641. Пожелтение крафтцеллюлозы в зависимости от условий отбелки перекисью водорода. Раака, Мей, Салари, Федераро** (Reversion of kraft pulp as related to hydrogen peroxide bleach variables. Raaka C., May M. N., Solari R. J., Foderaro F. A.), Tappi, 1957, 40, № 3, 201—208 (англ.)

Изучено влияние условий отбелки на сохранение степени белизны. Обычную крафтцеллюлозу отбеливали $H_2O_2$ при 40—80°; в течение 2—6 час.; pH 9—11,5; конц-ия $H_2O_2$ 0,1—1,1 *г/л*. Отбеленную целлюлозу выдерживали в течение 2 час. при 105° в шкафу при постоянной влажности. Степень устойчивости белизны выражали величиной $K/S$ ($K$ — коэф. абсорбции; $S$ — коэф. рассеивания), получаемой после стандартных измерений степени белизны (GE) до и после испытаний в шкафу. Было найдено, что т-ра, время, pH, конц-ия $H_2O_2$, за исключением конц-ии массы, влияют на сохранение белизны при хранении. Наибольшее значение имеют т-ры и время отбелки, pH и конц-ия $H_2O_2$ — меньшее. М. Чудаков

**34642. Отбелка натронной целлюлозы — сравнение гипохлорита и двуокиси хлора. Фридман** (The bleaching of soda pulp — a comparison of hypochlorite and chlorine dioxide. Freedman Herbert), Tappi, 1957, 40, № 3, A74, A76, A 78, A82 (англ.)

Изучено влияние гипохлорита кальция и $ClO_2$ в качестве отбеливающих агентов в последней фазе отбелки на свойства натронной целлюлозы из древесины тополя и твердых пород. Образцы массы, отбеленной $ClO_2$, достигали более высоких степеней белизны по сравнению с полученными при отбелке гипохлоритом; в большей степени сохраняли физ.-мех. характеристики, свойственные небеленой массе. $ClO_2$ понижает сорность массы больше, чем гипохлорит кальция. Сделан вывод, что $ClO_2$ является более селективно отбеливающим агентом и меньше деструктирует целлюлозное волокно; целлюлоза, отбеленная $ClO_2$ имеет лучшие показатели (садкость, вязкость, сопротивление разрыву, высокую непрозрачность бумаги). М. Чудаков

**34643. Получение двуокиси хлора по способу Columbia — Southern. Конрад, Карлсон** (Preparation of chlorine dioxide by the Columbia — Southern process. Conrad Paul, Carlson Gordon), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 11, 160—163

Новый процесс получения $ClO_2$ (I) для отбелки целлюлозы основан на восстановлении хлората $Cr^{3+}$ в I. Для разбавления I и исключения опасности ее взрыва применяют пар. Технологич. процесс включает также регенерацию 3-валентного хрома и удаление $Na_2SO_4$. Приведены оптимальные условия р-ции и схема получения I. Предложенный процесс исключает необходимость создания больших запасов I на предприятии, требует по сравнению с другими способами получения I небольших кол-в хим. реагентов и дает минимум побочных продуктов. А. Сафьян

**34644. Механизм образования двуокиси хлора из хлората натрия. Рапсон** (The mechanism of formation of chlorine dioxide from sodium chlorate. Rapson W. Howard), Tappi, 1956, 39, № 8, 554—556 (англ.)

Приводятся данные о механизме р-ции, позволяющие улучшить получение в заводских условиях $ClO_2$, применяемой для отбелки целлюлозы. А. Закощиков

**34645. Исследования структуры целлюлозы методом алкоголиза. Корольков И. И., Шарков В. И., Гарманова Е. Н.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 4, 586—598

При алкоголизе размолотой целлюлозы (Ц) в различных спиртах рекристаллизация аморфной Ц практически отсутствует. При помощи метода этанолиза определено содержание аморфной фракции в различных образцах Ц. Изучено влияние т-ры на скорость рекристаллизации аморфной Ц и показано, что повышением т-ры гидролиза можно уменьшить влияние рекристаллизации на скорость гидролиза аморфной Ц и на величину выходов образующихся при этом сахаров. При гидролизе препаратов Ц, содержащих значительные кол-ва аморфной Ц, последняя быстро рекристаллизуется. Определена плотность аморфной Ц. Результаты определения ее по методу плотности согласуются с результатами по методу этанолиза. А. Х.

**34646. Изменение свойств целлюлозы под действием ультразвука. Йиме, Розенфельд** (Eigenschaftsänderungen von Zellstoffen durch Einwirkung von Ultraschall. **Jayme Georg, Rosenfeld Klaus**), Das Papier, 1955, 9, № 17-18, 423—429 (нем.; рез. англ., франц.)

Комбинированная обработка ультразвуком и размолом на мельнице Иокро обеспечивает улучшение свойств, характеризующих механич. прочность целлюлозы. Наилучшие результаты обработки волокна ультразвуком обеспечиваются при использовании суспензий с равномерным распределением в них волокна. Ультразвуковая обработка может вызвать максим. степень набухания волокна с обеспечением достижения исключительно высокой прочности бумаги. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 27282. М. Белецкая

**34647. Изменения очищенной целлюлозы под влиянием света. Абади-Момер** (Altérations de la cellulose purifiée par la lumière. **Abadie-Maumert F. A.**), Norsk skogind., 1955, **9**, № 8, 273—278; Papeterie, 1955, 77, № 9, 593, 595, 597, 599 (франц.; рез. англ., исп., норв.)

Образцы вискозной целлюлозы (Ц) и образцы бумаги из очищ. беленой Ц облучали кварцевыми лампами Гереуса на 3,8 *а*. Время световой экспозиции до 96 час. Установлено, что облучение вызывает частичную деструкцию Ц, быстрое и сильное пожелтение даже наиболее чистой Ц, быстрое уменьшение прочности бумаг, затруднение этерификации Ц, снижение содержания α-Ц. М. Нагорский

**34648. Термический распад целлюлозы и ее строение. Голова О. П., Крылова Р. Г.** Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 3, 419—421

Образцы целлюлозы (Ц) [№ 1 и № 2 со степенью полимеризации (СП) 2800 и 1500 и № 3 СП 700] высушивали до постоянного веса при 105° в течение 6 час. и вводили в течение 30 сек. в кварцевый прибор при помощи магнитного приспособления. Через определенные интервалы термич. воздействия (5, 10, 20, 40 и 90 мин.) опыт прекращали опусканием печи. Анализировали продукт разложения на присутствие левоглюкозана (I) и оставшуюся Ц. Выход I при термич. разложении Ц при одной и той же т-ре (300°) непрерывно в течение 300 мин. или стадийно, но за этот же срок составлял 44—46%. На основании полученных эксперим. данных механизм р-ции представлен следующим образом: I-й период — разрыв цепных молекул Ц с накоплением фрагментов с СП 200 (выход I в этот период 5—20%); во II периоде — последовательное хим. превращение звеньев фрагмента молекулы Ц с отрывом элементарного звена, которое благодаря внутренней изомеризации превращается в мономерное соединение — I. СП 200 сохраняется при степени распада Ц от 4 до 70—80%. А. Хованская

**34649. Щелочная деструкция целлюлозы. Макелл, Ричардс, Сефтон** (The alkaline degradation of cellulose. **Machell G., Richards G. N., Sephton H. H.**), Chemistry and Industry, 1957, № 15, 467—469 (англ.)

Хлопковую гидроцеллюлозу кипятили в 0,5 н. р-ре NaOH в отсутствие кислорода. В числе продуктов деструкции обнаружены: нелетучие нейтр. в-ва (2,5 вес.%, от общей потери веса целлюлозы), летучие нейтр. в-ва (1—2 вес.%, от потери веса целлюлозы), ряд к-т, лактоны и др. В составе нелетучих нейтр. в-в методом хроматографии идентифицированы глюкоза и целлодекстрины; найдены также другие в-ва (неидентифицированные). В нейтр. дистилляте определены пировиноградный альдегид и другие карбонильные соединения (неидентифицированные). В результате гидролиза щелочеустойчивой части гидроцеллюлозы HCl с последующим удалением HCl ди-*н*-октилметиламином и органич. к-т ионообменной смолой, установлено (хроматографич. анализ), что концевые группы щелочеустойчивой целлюлозы представляют собой α- и β-D-глюкометасахариновые к-ты. Л. Михеева

**34650. Сорбция серной кислоты хлопковым пухом. Хит** (Sorption of sulphuric acid by cotton linters. **Heath Merle A.**), Tappi, 1957, 40, № 3, 156—158 (англ.)

Исследована сорбция $H_2SO_4$ из р-ра в лед. $CH_3COOH$ при 20° хлопковым пухом (технич. продукт, предназначенный для ацетилирования) в течение 3 дней при различных конц-иях $H_2SO_4$ и различных отношениях жидкости к твердому в-ву. Сорбцию определяли по разности титрования р-ра ацетатом Ba до и после обработки хлопковым пухом. Приведены данные, показывающие распределение $H_2SO_4$ между твердой и жидкой фазой ниже предельной сорбции ~3 *г* $H_2SO_4$ на 100 *г* целлюлозы. Равновесие между фазами можно выразить ур-нием распределения $X = 1{,}2\ C^{0,55}$.

Ю. Вендельштейн

**34651. Зависимость результатов определения функциональных групп целлюлозы от состояния ее доступности. Ант-Вуоринен, Висапяя** (The dependence of the functional group determination results of cellulose on its state of accessibility. **Ant-Wuorinen Olli, Visapää Asko**), Paperi ja puu, 1956, 38, № 10, 479—488, 490; Valtion teku. tutkimuslaitos, 1956, sar 4, № 4, 1—34 (англ.)

Определяемое кол-во карбоксильных (КБ) и карбонильных (КН) групп в целлюлозе (Ц) зависит от условий обработки Ц перед определением и от вида Ц. Предварительная обработка буферным р-ром (pH 7) природной Ц способствует получению более высоких значений содержания указанных групп (56,7 *мг/г* (КБ) вместо 53,5 *мг/г*), последующая обработка разб. к-той снижает эти значения. Предварительная обработка разб. к-той гидрат-Ц дает заниженные результаты (соответственно 35,7 *мг/г* вместо 41,5 *мг/г*), последующая обработка буферным р-ром (pH 7) частично аннулирует это понижение. Параллельное определение КБ и КН групп после указанных обработок показывает, что изменение содержания КБ-групп не может быть обусловлено образованием или разрушением внутренних лактонных колец, поскольку содержание КН-групп изменяется в том же направлении. По-видимому разница в кол-ве определяемых функциональных групп объясняется изменением плотности упаковки целлюлозных цепей под влиянием предварительных обработок, т. е. изменением доступности Ц проникновению реагентов. Последние следы минер. к-ты, используемой для обеззоливания Ц, перед определением указанных функциональных групп могут быть удалены лишь промывкой Ц дестил. водой в атмосфере азота или обработкой буферным р-ром при pH 7. Описан

метод автоматич. титрования при определении КН-групп. А. Яшунская

34652. **Химические реакции при получении ацетилцеллюлозы. Малм, Танг** (Chemical reactions in the making of cellulose acetate. Malm C. J., Tanghe L. J.), Ind. Eng. Chem., 1955, 47, № 5 995—999 (англ.)

Исследована реакционноспособность первичных и вторичных гидроксилов целлюлозы в процессе ацетилирования целлюлозы, а также при гидролизе ацетилцеллюлозы. Скорость р-ции сульфатирования больше скорости р-ции ацетилирования, но обе р-ции предпочтительно протекают с первичными гидроксильными группами. В конце ацетилирования сернокислые группы замещаются ацетильными. П. Черкасская

34653. **Изучение фосфорнокислых эфиров целлюлозы. I. Получение фосфорнокислого эфира целлюлозы обработкой фосфорной кислотой и мочевиной. Кацуура, Нонака. II. Термостойкость фосфорнокислого эфира целлюлозы. Кацуура** (Katzuura Kakuji, Nonaka Shigeo), Сидзуока дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Shizuoka Univ., 1956, № 7, 99-102; 103-105 (японск.; рез. англ.)

*I.* Изучено влияние мол. соотношения (М) мочевины и фосфорной к-ты, степени сжатия, т-ры и продолжительности предварительной сушки на фосфорилирование целлюлозы (Ц). Существует оптимальное М, при котором получается высокоэтерифицированная Ц. При постоянном М образцы, полученные при более высокой т-ре и кратковременной р-ции менее деструктированы и отличаются высокой реакционной способностью. Скорость р-ции этерификации очень мала; образец после 3-кратной обработки содержал всего 9,03% фосфора. Все полученные образцы эфиров отличались нерастворимостью в воде и разб. водн. р-ре NaOH и волокнистой структурой; они являются двузамещ.; мостиковые связи в них не обнаружены.

*II.* Разложение $NH_4$-соли фосфата целлюлозы (I) начинается при более низкой т-ре, чем хлопкового пуха (II), но кривая дальнейшего разложения I возрастает медленнее, чем для II. Наличие фосфатных радикалов приостанавливает сгорание волокна после удаления его из пламени. Чем выше степень этерификации, тем выше термостойкость (Т). Т фосфорнокислых эфиров Ц зависит от их степени полимеризации Т образцов одинаковой степени этерификации тем выше, чем больше их мол. вес. Образцы с высоким мол. весом получают этерификацией при высокой т-ре и малой продолжительности р-ции. Кривые потери веса $NH_4$- и Na-солей фосфорнокислых эфиров Ц резко отличаются друг от друга; $NH_4$-соли обладают лучшей термостойкостью, чем Na-соли. Э. Тукачинская

34654. **Изучение химии целлюлозы. Часть I. Наблюдения по образованию нитроцеллюлозы из целлюлозы. Падманабхан, Ранганатхан, Равал, Суд** (Studies incellulose chemistry. Part I. Certain observations on the formation of cellulose nitrate from cellulose. Padmanabhan T. S. A., Ranganathan S. K., Rawal T. N., Sud L. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 9, B414—B417 (англ.)

Изучение нитрации хлопковой целлюлозы смесями $HNO_3$ (48 *г*), $H_3PO_4$ (50 *г*) и $P_2O_5$ (2 части) показало, что в широком диапазоне изменения отношения кислотная смесь/волокно получают нитроцеллюлозы с содержанием $N \leqslant 12\%$ (применяли 95% $HNO_3$ и 89% $H_3PO_4$). Содержание воды в нитрующей смеси снижали увеличением крепости $H_3PO_4$, для чего добавляли $P_2O_5$ к $H_3PO_4$, увеличивая ее конц-ию (нагревание с обратным холодильником в течение 6 час. при 120—130°) до 94,2%, содержание N увеличивалось до 12,3%; но содержание N с увеличением крепости $H_3PO_4$ увеличивается медленно. Присутствие 5%-ной $H_3PO_4$ в кислотной смеси обеспечивает получение растворимых нитратов целлюлозы. Четких результатов об изменении степени полимеризации целлюлозы при нитрации не получено. А. Закощиков

34655. **Факторы, влияющие на результаты, получаемые при фракционированном осаждении нитратов целлюлозы. Таймелл** (Some factors influencing the results obtained by fractional precipitation of cellulose nitrates. Timell T. E.), Svensk paperstidn., 1955, 58, № 7, 234—239 (англ.; рез шведск.)

34656. **О константе Штаудингера для нитроцеллюлозы. Окава** (Okawa Teizo), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1957, 13, № 6, 371—373 (японск.; рез. англ.)

Изучена зависимость величины $K_m$ для р-ров нитроцеллюлозы (I) в ацетоне от степени нитрации и степени полимеризации (СП) I. Для I, содержащей 13,8% N (полученной нитрованием смесью $HNO_3$, $H_3PO_4$ и $P_2O_5$), предложены следующие отношения: (а) при СП $\leqslant 600 [\eta] = 11 \cdot 10^{-4}\ P$ (конц-ия в *г/л*); (б) при СП 600—3000 $[\eta] = 0{,}1 + 9{,}2 \cdot 10^{-4}\ P$ (конц-ия в *г/л*). Для нескольких видов хлопкового пуха и древесной целлюлозы сопоставлены кривые распределения СП, рассчитанные по ур-нию Штаудингера и по ф-лам (а) и (б). При высоких значениях СП эти кривые не совпадают. Э. Тукачинская

34657. **Na-карбоксиметилцеллюлоза в тонкой химической промышленности. Шеппард** (Sodium carboxymethyl cellulose in the fine chemical industry. Sheppard R. F.), Chem. Prod., 1957, 20, № 10, 402 (англ.)

О свойствах Na-карбоксиметилцеллюлозы и ее применении. Ю. Вендельштейн

34658. **Выпаривание и сжигание сульфитных щелоков с кальциевым основанием. II. Основные сведения, необходимые для упаривания осветленных щелоков. Сёгэндзи, Танно** (Shogenji Tadashi, Tanno Kazuo), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, 51, № 8, 299—304 (японск.; рез. англ.)

Определены при различных т-рах показатели (плотность, вязкость, поверхностное натяжение и pH), характеризующие процесс упаривания осветленных щелоков (ОЩ) различной конц-ии с Na-основанием, полученных обработкой $Na_2CO_3$ сульфитных щелоков с Ca-основанием. Опыты по упариванию проведены в различных лабор. аппаратах. Значение pH при ~ 20°, которое зависит от состава сухих в-в, но почти не зависит от конц-ии, составляет 7,6 для ОЩ, полученного обработкой $Na_2CO_3$ в кол-ве, в 1,2 раза большем теоретического, и составляет 8,9 для ОЩ, полученного обработкой $Na_2CO_3$ в кол-ве, вдвое больше теоретического. Эти значения являются умеренными как по сравнению с pH сульфатных черных щелоков (12,6, независимо от конц-ии), так и по сравнению с pH обычных отработанных сульфитных щелоков (1,5—2,6, в зависимости от условий произ-ва). В 18 опытах по упариванию максим. достигнутая конц-ия составляла >60% сухих в-в. Часть I см. РЖХим, 1957, 70261.

Э. Тукачинская

34659. **Восстановление аммиака из сульфитного отработанного щелока с аммониевым основанием перегонкой с окисью магния. Часть I. Влияние скорости перегонки и температуры. Самуэльсон, Шён** (Recovery of ammonia from ammonium bisulphite spent liquor by distillation with magnesium oxide. Part I. Influence of distilling rate and temperature. Samuelson Olof, Schöön Nils-Herman), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 21, 743—746 (англ.; рез. швед., нем.)

Исследованы условия для восстановления $NH_3$ перегонкой аммонийбисульфитного отработанного щелока

с окисью магния. Потеря $NH_3$ увеличивается с уменьшением скорости перегонки. Если перегонку вести под вакуумом при 30—35°, образование связанного азота незначительно, а освобождение $NH_3$ при низкой т-ре медленное. Наибольший выход $NH_3$ получен при перегонке с паром с добавлением MgO. М. Чочиева

34660. **Исследование отработанного сульфитного щелока. IV. Использование отработанного щелока для ремонта асфальтовых дорожных покрытий. Уайли, Шерман, Баблик, Райс, Диккерман, Колле** (Spent sulfite liquor studies. IV. Use of spent liquor in reconditioning asphalt road surfaces. Wiley A. J., Sherman Walter, Bablick George, Rice Neal, Dickerman G. K., Collett Groff), Tappi, **36**, 1953, 162—165 (англ.)

Упаренный сульфитный щелок густой консистенции используют для ремонта изношенных дорожных покрытий с битуминозной одеждой. Разбитые и изношенные поверхности покрывают щелоком (~6,7 *л/м²*). Через несколько дней дорожное покрытие затвердевает, движение транспорта при этом не прекращается. Срок службы отремонтированных этим способом покрытий >1 года. Предыдущую часть см. Tappi, 1951, 34, 556—560. Э. Тукачинская

34661. **Выделение хлористого натрия из плава. Райт** (The separation of sodium chloride from precipitator salt-cake. Wright R. H.), Pulp and Paper Mag., Canada, 1956, **57**, № 12, 171—173 (англ.)

Плав солей, получаемый сжиганием отработанного щелока от сульфатного произ-ва, содержит NaCl, если в произ-ве использовался баланс, доставляемый сплавом по воде, содержащей NaCl (I). Удаление I из регенерированных хим. реагентов достигается обработкой плава горячей водой, взятой в кол-ве меньшем, чем его вес, но при этом теряется 5—10% $Na_2SO_4$ и до 50% $Na_2CO_3$. Освещена теория фазового равновесия процесса растворения многокомпонентной системы. М. Белецкая

34662. **Диметилсульфоксид — побочный продукт и реактив химии древесины. Абади-Момер** (Le diméthylsulfoxyde. Un sous — produit et un réactif intéressants de la chimie du bois. Abadie-Maumert F. A.), Papeterie, 1957, **79**, № 8, 519—520, 531 (франц.)

Описан способ получения диметилсульфоксида (I) окислением $(CH_3)_2S$, регенерируемого из отходов сульфатцеллюлозного произ-ва в газовой фазе $O_2$ в присутствии окислов N с 90%-ным выходом от теоретич. I может быть использован для делигнификации древесины, растворяет нитроцеллюлозу, ацетилцеллюлозу, ксантогенаты целлюлозы с высокой степенью замещения, гемицеллюлозу, являясь во многих случаях селективным р-рителем. I применяется в смесях с $SO_2$, фенолом, HCl, диметилформамидом, в качестве антифриза, добавок к дизельному топливу, ускорителя полимеризации стирола и др. Ю. Вендельштейн

34663. **Оборудование для производства полуцеллюлозы. Пустельник** (Aparatura do produkcji mas półchemicznych. Pustelnik Czesław), Przegl. papiern, 1957, **13**, № 11, 330—344 (польск.; рез. русск., англ.)

Рассмотрено оборудование, необходимое для произ-ва полуцеллюлозы. Указано, какое из оборудования, находящееся на существующих целлюлозных з-дах, может быть использовано для нового произ-ва. А. Х.

34664. **Выгрузка при высоком давлении варочных котлов сульфитной целлюлозы на заводе целлюлозы и бумаги им. «Н. Бэлческу»; испытание по выгрузке под высоким давлением варочных котлов с сульфитной целлюлозой на целлюлозном заводе им. «Н. Бэлческу». Вишой** (Descărcarea sub presiune la nivel ridicat a fierbătoarelor de celuloză sulfit la fabrica de celuloză şi hîrtie. «N. Bălcescu». Incercări de descărcare sub presiune la nivel ridicat a fierbătoarelor de coluloză sulfit la fabrica de celuloză şi hirtie «N. Bălcescu». Vişoiu I.), Celuloză si hîrtie, 1956, 5, № 8, 187—190; 1957, **6**, № 1, 18—21 (рум.; русск., нем.)

Приведены изменения установки для разгрузки варочных котлов при высоком давлении, с осуществлением промывки целлюлозы в варочных котлах. Описаны результаты, полученные при испытании подобных установок, и преимущества данного способа разгрузки по сравнению со способом, применяемым в настоящее время. А. Х.

34665. **Варочный котел-дезинтегратор непрерывного действия для производства полуцеллюлозы из камыша. Финкель** (Hierbător dezintegrator continuu pentru paste semichimice din stuf. Finkel M.), Celuloză şi hîrtie, 1957, **6**, № 4, 128—130 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Описан указанный агрегат и вспомогательные к нему установки для произ-ва полуцеллюлозы натронным способом при атмосферном давлении. А. Х.

34666. **Применение автоматического метода титрования при изучении отношения целлюлозы к различным растворам солей. Ант-Вуоринен, Висапяя** (Application of an automatic titration method in the study of he behaviour of cellulose towards different salt solutions. Ant-Wuorinen Olli, Visapää Asko), Paperi ja puu, 1956, **38**, № 8, 327—334, 336; Valtion tekn. tutkimuslaitos Sar. 4, 1956, № 3, 27 (англ.)

Разработан новый тип аппарата для автоматич. потенциометрич. титрования, особенно пригодный для изучения процессов титрования в гетерог. системах и вблизи точки нейтр-ции. Он применяется для изучения: а) возможности определения с помощью титрования небольшого приращения кислотности в различных р-рах солей, б) способности COOH-групп целлюлозы (Ц) к связыванию оснований до pH 7. Установлено, что и природная и регенерированная Ц обладают определенной способностью связывать основания, зависящей от вида Ц. Способность COOH-групп целлюлозной цепи к присоединению катионов одинакова для катионов различных р-ров солей. Приведено подробное описание аппаратуры для автоматич. потенциометрич. титрования и методика работы. В. Высотская

34667. **Определение инфракрасных спектров с использованием кювет из тефлона. Кайла и Фугельберг** (Determination of infrared spectra using Teflon cuvettes. Kaila Ermo, Fogelberg B. C.), Paperi ja puu, 1957, **39**, № 8, 375—376 (англ.; рез. финск.)

Водные р-ры (нейтр., щел. и кислые) углеводных составных частей древесины и целлюлоз целесообразно исследовать при помощи ИК-лучей. При исследовании рекомендуется пользоваться кюветами из тефлона (политетрафторэтилена), но не применять их только в области, близкой к 1200 $см^{-1}$, в которой сам тефлон сильно поглощает лучи. Кюветы из каменной соли, фтористого бария и других солей, не поглощающие ИК-лучи, непригодны для этих исследований из-за растворимости их в воде или в кислых водн. р-рах. А. Закощиков

34668. **Исследование электронным микроскопом поверхности небелёных сульфатной и сульфитной еловых целлюлоз. Яйме, Хунгер** (Die Oberflächen ungebleichter Fichtensulfat- und Sulfitzellstoffe im elektronenmikroskopischen Bild. Jayme Georg, Hunger Günther), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, **13**, № 6, 212—215 (нем.)

**34669. Спектрофотометрия в ультрафиолетовой области как средство контроля опытных варок. Фолц** (Ultraviolet absorption spectrophotometry as a tool in experimental pulping. Foltz Verlin W.), Tappi, 1957, 40, № 6, A205—A207 (англ.)

При сульфитных варках, с применением натриевого основания, при помощи спектрофотометрии в УФ-части спектра определяется степень делигнификации целлюлозы при варке. Максимум адсорбции является функцией конц-ии лигнина (Л), перешедшего из целлюлозосодержащего материала в варочный щелок. При помощи этого метода можно изучать кинетику делигнификации целлюлозы и накопление производных Л в варочном щелоке. Максимум адсорбции света в УФ-области находится для Л дуба 274—275, березы 276—277, осины 274—275 и сосны 280 *mμ*. Фурфурол, оксиметилфурфурол, танниды и Л определяются в сульфитных щелоках с ошибкой, не превышающей 1%. А. Закощиков

**34670. Спектрохимическое изучение отработанного сульфитного щелока при помощи ультрафиолетового фильтр-фотометра. Синра, Араи, Номидзо** (Shinra Koichiro, Arai Kuchiro, Nomizo Seishio), Kōgē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 708—711 (японск.)

Спектрофотомером Бекмана (СБ) определяли коэф. экстинкции (КЭ) отработанного сульфитного щелока при длинах волн 480 и 280 *mμ* и выявляли связь между содержанием лигнина и КЭ. Для определения степени провара целлюлозы сконструирован упрощенный фильтр-фотометр; полученные данные сопоставлены с результатами, полученными с СБ. Установлено, что конечный момент варки соответствует определенной точке на графике зависимости КЭ от длины волны. Э. Тукачинская

**34671. Химический анализ целлюлоз (применительно к целлюлозе из багассы), используемых в производстве бумаг.—** (Analisis quimico de pulpas utilizadas en la fabricacion del papel, con aplicacion a la pulpa de bagazo.—), Bol. ofic. Asoc. técn. azucareros Cuba, 1956, 15, № 5, 317—320 (исп.)

Описаны методы определения лигнина и холоцеллюлозы. Начало см. РЖХим, 1957, 64912. А. Х.

**34672. Потенциометрическое определение сульфида в черных варочных щелоках крафт-целлюлозы. Алхоярви, Антони** (On potentiometric determination of sulphide in kraft black liquors. Alhojärvi Juha, Anthoni Berndt), Paperi ja Puu, 1955, 37, № 12, 569—574 (англ.)

**34673. Определение групп, способных к реакции с гидроксиламином в деполимеризованной целлюлозе. Сиро** (Dosage des fonctions oximables de la cellulose dégradée. Cyrot J.), Chim. analyt., 1957, 39, № 12, 449—453 (франц.)

Разработан способ определения карбонильных групп в целлюлозе (Ц), окисленной $HJO_4$ или периодатом Na, путем колориметрич. определения N в полученных оксимах. Дополнительной деполимеризации Ц в процессе определения не наблюдается. Способ применим к мало деполимеризованной Ц, но в этом случае необходимо вводить поправку на N, содержащийся в образце перед р-цией с $NH_2OH$. При изучении окисления Ц $HJO_4$ применением оксимного метода установлено, что при более глубоком окислении число карбонильных групп увеличивается. Образование оксимных групп защищает Ц от действия щел. агентов: степень полимеризации (СП) Ц, обработанной $NH_2OH$ выше, чем необработанной. Исследованы оптимальные условия р-ции окисленной Ц с $NH_2OH$, сохраняющие СП исследуемого образца, и условия сжигания оксимов Ц $H_2SO_4$. Окисленную $HJO_4$ или периодатом Na Ц обрабатывают 0,5 н. хлоргидратом $NH_2OH$ 18 час. при 30° и pH 6,8, установленным с помощью ацетата Na — $CH_3COOH$, при конц-ии Ц в ванне 1 : 100. Ц промывают водой, ацетоном и сушат при 20°. Навеску образца $\sim$0,5 *г* помещают в трубку для сожжения, прибавляют 15 *мл* конц. $H_2SO_4$, запаивают и в течение 30 мин. доводят т-ру до 460°, выдерживают при этой т-ре 2—3 часа, охлаждают до 20°, осторожно вскрывают ($SO_2$!), переносят в колбу, смывают водой, прибавляют 50 *мл* 30%-ного р-ра NaOH и отгоняют. К отгону прибавляют 5 *мл* реактива Несслера, доводят до 100 *мл*, перемешивают, оставляют на 4—5 мин. и измеряют оптич. плотность при 430 μ; содержание карбонильных групп в ммолях на 100 *г* Ц вычисляют при помощи приведенной градуировочной кривой. Приведены опыты, показывающие значительное понижение СП Ц при определении медного числа в окисленном продукте. Ю. Вендельштейн

**34674. Пути автоматизации целлюлозно-бумажного производства. Гранат С. С.**, Бум. пром-сть, 1957, № 11, 28—29

Рекомендуется комплексно автоматизировать кислотные цехи, отбельные с многоступенчатой непрерывной отбелкой, варочные (особенно работающие по непрерывной схеме), промывные с промывкой целлюлозы на вакуум-фильтрах, потоки высокоскоростных бумагоделательных машин и цехи непрерывной каустизации; использовать вычислительные машины для управления ходом процессов и телевизоры для контроля за состоянием отдельных агрегатов; применять цеховые и агрегатные щиты с мнемонич. схемами произ-ва и центральные диспетчерские щиты для координации работы цехов предприятия и создать новые типы приборов (напр., регуляторы конц-ии массы.) А. Хованская

**34675. Развитие целлюлознобумажной промышленности. Михалаке** (Unele aspecte ale dezvoltării industriei de celuloză si hîrtie din R. P. R. Mihalache E.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 8, 254—258 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Об улучшении технологич. процессов, о производстве новых бумажных изделий и о введении в эксплуатацию современного оборудования. А. Х.

**34676. Значение капиллярности и диффузии в целлюлознобумажном производстве. Венцль** (Kapillarität und Diffusion in ihrer Bedeutung für die Zellstoff — und Papiererzeugung. Wenzl Hermann F. J.), Das Papier, 1957, 11, № 19-20, 435—442 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор (закономерности процессов диффузии и капиллярности, пути и средства, способствующие движению жидкостей в древесине; капиллярность бумаги; использование этого свойства бумаги; мероприятия и средства, влияющие на свойства бумаги в процессе писания, печатания покрытия, использования для разных технич. целей и в качестве упаковочного материала). Библ. 59 назв. Г. Брахман

**34677. Автоматическое регулирование концентрации массы в жидком потоке. Образцов К. И., Ворошилов М. С.**, Бум. пром-сть, 1957, № 8, 8—10

Подтверждена определенная закономерность, связывающая величину конц-ии волокна в жидком потоке с величиной сил трения, которые возникают при движении массной суспензии. Взаимосвязь между силами трения и конц-ией массы неоднозначна и зависит от свойств и сорта волокон, т-ры массы, степени помола, наличия или отсутствия минер. наполнителей, скорости потока, степени шероховатости стенок и т. д. Описаны схема регулятора конц-ии массы, реагирующего на величину гидродинамич. напора, возникающего при прохождении жидкого потока через трубы, открытые каналы или суживающие устройства, и схе-

ма регулятора, реагирующего на величину момента сопротивления, образующегося при вращении шара, диска или лопастного винта в потоке массы.

А. Хованская

34678. **Вопросы применения теории фильтрации в целлюлозно-бумажном производстве. Гаевский** Б. А., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, **20**, 194—199

Выведен ряд ур-ний для процесса обезвоживания массы на сеточной части бумагоделательной машины. Для повышения скорости бумагоделательных машин рекомендуется удлинение сеточного стола, увеличение числа сосунных ящиков с постепенным повышением в них вакуума, повышение т-ры массы, увеличение ее конц-ии с одновременным улучшением дисперсности волокна в массе, уменьшение жирности помола массы, создание более прочных сеток и ликвидирование обрывов бумаги после сетки.

А. Хованская

34679. **Обезвоживание на регистровом валике. Тейлор** (Drainage at a table roll. Taylor G. I.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 3, 267—273, 276 (англ.)

Показано, что распределение всасывания в зазоре зависит от интегрального ур-ния, которое решается численно. Всасывание увеличивается до максимума $1/2\ \varrho U^2$ (U — скорость движения сетки) и затем снижается до нуля. Далее поток разделяется на две части, одна из которых (ближе к валику) является мало стабильной. Доказан экспериментально принцип Wrist путем использования приспособления, в которое вводился поток между двумя расходящимися пористыми лентами. Подтверждено предположение, что при критич. угле между лентами, зависящем от его гидродинамич. сопротивления, направление потока должно быть обратным. При испытании модифицированного аппарата, в котором гидродинамич. условия были более сходны с условиями работы регистрового валика, было найдено, что при определенном расстоянии от точки контакта ленты поток разделяется и возникает обратный поток посередине между ними.

С. Иванов

34680. **Затруднения при образовании листа на сетке быстроходных бумагоделательных машин. Мюллер-Рид, Пауш** (Schwierigkeiten bei der Bahnformation auf dem Sied schnellaufender Papiermaschinen. Müller-Rid W., Pausch G.), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 10, 307—316 (нем.)

Рассмотрен процесс формования бумаги на сетке бумагоделательной машины и факторы, вызывающие помехи при листообразовании: степень разбавления бумажной массы, условия выхода массы на сетку, угол встречи потока массы с сеткой, положение выпускной губы напорного ящика, действие регистровых валиков и др., а также гидродинамика процессов подвода волокнистой суспензии к напорному ящику, распределение потока и выпуска его на сетку машины, свойства бумажной массы, зависящие от размола и подготовки массы.

С. Иванов

34681. **Введение напряжений в бумажный лист во время сушки. Иварссон** (Introduction of stress into a paper sheet during drying. Ivarsson Bertil W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 13, 204—209; Tappi, 1954, **37**, № 12, 634—639 (англ.)

Для изучения напряжений в листе бумаги (Б) в процессе ее сушки использованы представления о термодинамике напряжений в набухшем геле. Приведены данные о зависимости сорбции воды Б от давления водяного пара. Для прямого определения усадки и напряжений использован спец. прибор. Установлено, что свободная усадка Б увеличивается как с уменьшением содержания в ней влаги, так и с увеличением степени помола массы. Зависимость напряжений в Б во время сушки от содержания влаги в ней и от помола имеет тот же характер, что и зависимость усадки от этих же факторов. Наибольшее изменение соотношения между усадкой и напряжением наблюдается при влажности от 10 до 20%. Усадка Б сильно снижает напряжение Б.

М. Нагорский

34682. **Напряжения в влажном бумажном полотне на бумагоделательных машинах. Кристенсен, Баркас** (Stresses exerted by water held in wet weds of paper-making fibres. Christensen G. N., Barkas W. W.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 1, 130—145 (англ.)

В результате опытов с бумажными отливками установлено, что вытекание воды из бумажной массы вызывает напряжения, стремящиеся сблизить волокна. Модуль объемной упругости целлюлозы меняется в пределах $10^5$—$10^4$ *дн/см²*, возрастая при обезвоживании массы. Построены изотермы капиллярной сорбции воды волокнами сульфитной целлюлозы при относительной влажности от 99,99% до 99,99999%.

И. Слоним

34683. **Современные вопросы технологии проклеивания бумаги. Мере, Силадьи** (Az enyvezés technológiájának időszerű kérdései. Mérő Tibor, Szilágyi Endre), Papír és nyomdatechn., 1955, 7, № 8, 256—260 (венг.)

34684. **Использование хлорамина для устранения гниения бумажной массы. Гу Да-цы** Цзаочжи гун-е, 1957, № 4, 18—19 (кит.)

34685. **Покрытие бумаги синтетическими смолами. Шер** (Kunststoffbeschichtete Papiere. Schär H. G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 18, 517—518 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны способы покрытий бумаги и картона, сообщающих им хим.- и водоустойчивость, непроницаемость к водяным парам и др.

Г. Брахман

34686. **Обработка смолами японской бумаги. Уцуми, Ито** (Utsumi Yasuji, Ito Toru) Гифу дайгаку когакубу кэнкю хококу Res. Repts Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1956, № 6, 97—103 (японск.; рез. англ.)

Японскую бумагу (Б) изготовляют из длинноволокнистой целлюлозы; она имеет хороший внешний вид, но низкую механич. прочность во влажном состоянии, вследствие применения для ее проклейки водорастворимых в-в. С целью улучшения качества и увеличения срока службы Б проведены эксперименты по обработке Б смолами (виниловый, мочевинной, меламиновой и др.); получены образцы Б с повышенными физ.-мех. свойствами (сопротивление разрыву, относительное удлинение). Лучшие результаты дает акриловая смола.

Э. Тукачинская

34687. **Некоторые вопросы технологии производства высокозольной печатной бумаги и имитации мелованой. Волкова Т. П.**, Сб. Укр. респ. правл. Научно-техн. о-ва бум. и деревообрабат. пром-сти, 1956, № 7, 47—66

Исследованы наполнители: глуховецкий, просяновский каолины, пыжевский бентонит, качество и кол-во электролитов и гидрофильные добавки: натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, натрийзамещ. бентонит для произ-ва бумаги (Б) с большим содержанием наполнителя при высокой степени его удержания. Установлено, что кол-во электролита, необходимое для осаждения наполнителя, не должно превышать миним. установленного для данных условий. В качестве наполнителя Б рекомендуется такой фракционный состав каолина, в котором содержание частиц радиусом $< 1\ \mu \leqslant 20\%$ и частиц радиусом 10—50 μ 50—60%. Гидрофильные добавки к суспензии каолина вызывают не только быстрое оседание частиц в виде хлопьев, но и упрочняют структуру осадка, и таким образом механич. прочность Б. Разработана технология для выработки опытной партии Б (имитация мелованой), кото-

рая испытана по трем видам печати (высокая многокрасочная, глубокая и плоская офсетная).
А. Хованская

34688. **Технология производства мелованой бумаги в Германской Демократической Республике. Никифорова Н. С.**, Сб. Укр. респ. прав. Научно-техн. о-ва бум. и деревообрабат. пром-сти, 1956, № 7, 73—82

Описана технология произ-ва мелованных бумаг (МБ) (произ-во мелующих композиций, их рецептуры, технология покрытия бумаги мелующим слоем). В ГДР МБ изготовляют для всех видов печати. МБ выпускают весом 60, 70, 80, 90, 100, 110 до 360 *г/м²*. Колебания в весе 1 *м²* допускают ⩽3—4 *г*. А. Х.

34689. **Влагостойкая плотная бумага. Сюй Цзинвэнь.** Хуасюэ шицзе, 1955, № 2, 82—84 (кит.)

34690. **Изготовление влагонепроницаемой бумаги. Канэмацу.** Раба дайдзесуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 8, 86—90 (японск.)

34691. **Улучшение поверхностных покрытий печатных бумаг применением полимеров. Рейх** (Oberflächenveredlung von Druckpapier unter Mitverwendung von Kunststoffen. Reich J. G.), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 11, 337—340 (нем.)

Суспензии синтетич. смол типа меламиноформальдегидной применяют как при проклейке в массе, так и наносят на поверхность готовой бумаги (Б). Полиэтилен и поливинилиденхлорид применяют для улучшения свойств упаковочных Б. Поверхностная проклейка крахмалом значительно улучшается, если вместе с крахмалом наносят мочевиноформальдегидные и им подобные смолы, в кол-ве 4—6 *г/м²* Б. Качество офсетной Б значительно улучшается при нанесении на ее поверхность алкидных смол, стиролбутадиена и т. п. в-в, (1—2 *г/м²* Б). Улучшаются не только печатные свойства Б, но и их влагоустойчивость и безусадочность. Рассматриваются два способа поверхностного облагораживания печатных бумаг — Massey способ и Champion способ, различающиеся в основном конц-ией состава, наносимого на поверхность бумаги.
А. Закощиков

34692. **Влияние некоторых видов крахмала на механические свойства бумаги. Маширевич, Самек** (Der Einfluß einiger Stärkearten auf die mechanischen Eigenschaften von Papier. Maširević Dj., Samec M.), Stärke, 1957, 9, № 7, 125—131 (нем.; рез. англ.)

Различия в свойствах крахмалов (К) при проклейке в массе и поверхностной проклейке готовой бумаги обусловливаются различным содержанием в них и свойствами амилозы и амилопектина, а также наличием сопутствующих в-в. Амилоза действует более благоприятно, чем препараты амилопектина. В отдельных случаях прочность бумаги увеличивается до 900%. Между изменением механич. свойств бумаги и адсорбируемостью К целлюлозой существует прямая связь.
А. Закощиков

34693. **Применение триазиновых смол для производства водоустойчивых покрытий из крахмала — глины. О'Брайен** (The use of a triazone resin for producing water — resistant starchclay coatings. O'Brien R. J.), Tappi, 1957, 40, № 6, 485—487 (англ.)

Для получения водонерастворимых покрытий бумаги (Б), содержащих крахмал (К) и наполнители, к р-ру К добавляют р-р (напр., меламиновой смолы в присутствии кислого катализатора: HCl, $Al_2(SO_4)_3$ или $NH_4Cl$). При нагревании в течение 1 мин. при 105° покрытие делается нерастворимым в воде, подобно казеиновым покрытиям на Б; pH р-ра при поверхностной проклейке Б 4,0—4,5. Для изготовления р-ра суспензию 20 ч. К в воде нагревают до 90°, оставляют на 10 мин., охлаждают до т-ры ~20°, затем добавляют 1 ч. мочевиноформальдегидной или 2 ч. меламиноформальдегидной смолы и 0,1 ч. квасцов и воду до 100 ч. Р-р стоит при 25° 2 часа, после чего может употребляться для покрытия Б.
А. Закощиков

34694. **Необходимость изучения ряда факторов при введении маисового крахмала на мокрой части бумагоделательной машины. Лукас, Макдауэлл** (Addition of corn starch at the wet and requires study of many factors. Lucas Daniel E., McDowell Clifford J.), Paper Trade J., 1957, 141, № 42, 22—24 (англ.)

Маисовый крахмал (К) можно применять в сыром виде, желатинизированном и после предварительной варки его со щелочью и мягчителем при 78,6—83°. В зависимости от требований к готовой продукции и композиции, К добавляют в роллы, массные насосы и на других промежуточных этапах процесса приготовления массы при конц-ии 4—5% в кол-ве ¼—2% к весу целлюлозы. Сваренный К применяют для бумаг небольшого веса (добавляют К в напорный ящик бум. машины), сырой — для тяжелых бумаг и картона (добавляют так же, как и желатинизированный перед напорным ящиком машины).
А. Сафьян

34695. **Сравнение полиэтиленовых и полиэтиленово-парафиновых покрытий бумаги. Райс, Салливан** (A comparison of polyethylene and polyethylene-wax paper coatings. Rice John C., Sullivan J. Joseph), Tappi, 1956, 39, № 11, 799—802 (англ.)

Сравниваются физ. и хим. свойства, стоимость, способы нанесения и применимость в пром-сти полиэтиленовых (П) и полиэтиленововосковых (ПВ) покрытий бумаги. ПВ применяют для обеспечения водонепроницаемости, устойчивости к прохождению водяного пара, щелоче- и кислотоустойчивости бумаги, а П — для жиронепроницаемости или устойчивости к прохождению р-рителей. Описан процесс нанесения ПВ с указанием трудностей в произ-ве (тщательный контроль т-ры, частая чистка пресса и др.).
А. Сафьян

34696. **Новое в технологии производства бумажного заменителя гранитоля. Чуйко В. К.**, Бум. пром-сть, 1957, № 12, 23

Две операции, осуществляемые раньше раздельно при произ-ве бумажного заменителя гранитоля (лакировка и дубление), объединены в одну.
А. Х.

34697. **Древесноволокнистые и стружечнодревесные плиты. Хинц** (Holzfaser — und Spanholzplatten. Hinz K.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 14, 405—407 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано применяемое сырье, вспомогательные материалы, способы изготовления, свойства готовых плит и области их применения. Приведен DIN 68750 на древесноволокнистые плиты и DIN 52361-2 на стружечнодревесные.
Г. Брахман

34698. **Новая бумагоделательная машина Millspaugh, увеличивающая втрое выпуск продукции.** (New Millspaugh paper machine helps triple provincial's output.—), Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 2, 28, 30, 32, 34 (англ.)

Описана пятилетняя программа расширения бумажной ф-ки Торольд Онтарио в Канаде путем установки новой машины Millspaugh обрезной ширины 2,75 *м* и рабочей скоростью до 300 *м/мин*. Подробно описано новое оборудование, установленное для этой машины.
С. Иванов

34699. **Оригинальное конструктивное решение новой фильтрационной установки. Вуден** (Unique structural treatment in new filter plant. Wooden Donald K.), Tappi, 1955, 38, № 6, 156A—161A (англ.)

34700. **Применение стробоскопа для контроля и регулирования работы мокрой части бумагоделательной**

**ной машины.** Портер (Stroboscopic observations at the wet end. Porter Cover C.), Tappi, 1954, **37**, № 11, 522—523 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 78522.

34701. **Жесткость бумаги. Прибор для определения жесткости. Карсон, Уэртингтон** (The stiffness of paper. N. B. S. stiffness tester. Carson F. T., Worthington Vernon), Tappi, 1953, **36**, № 1, 36—42; Indian Pulp and Paper., 1955, **9**, № 12, 567—574 (англ.)

Описаны конструкция и принцип действия прибора для определения жесткости различных сортов бумаги. Е. Гурвич

34702. **Расширение рабочих пределов прибора для определения жесткости бумаги. Уэртингтон** (Extending the range of the NBS stiffness tester. Worthington Vernon), Tappi, 1954, **37**, № 9, 384—387 (англ.)

В конструкцию прибора внесены изменения, позволяющие варьировать длину рабочей части проволоки крутильных весов и ширину испытуемого образца. М. Н.

34703. **Изготовление и использование проекционных предметных стекол при изучении бумажного производства. Уэйнрайт** (The preparation and use of projection slides for the study of papermaking problems. Wainwright John W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 2, 61—64 (англ.)

Указанные стекла применяют при характеристике волокон бумажной массы (фракционный состав) и при приготовлении увеличенных фотографий для демонстраций на докладах. М. Белецкая

34704. **Требования потребителей к качеству бумаги. Голдхейм** (What the converter wants from the mills. Goldheim Samuel L.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, **20**, № 5, 68, 70 (англ.)

Рассмотрен вопрос улучшения качества бумаг (Б) и картона с точки зрения потребителей. Напр., неоднородность Б по толщине, весу, прочности и разрыву, продавливанию и другим показателям в одном рулоне Б создает большие осложнения при ее использовании, хотя такая Б формально может удовлетворять средним показателям и допускам. Необходимо учитывать, что усадка Б определяется не только влажностью, но и остаточными внутренними напряжениями. Отмечается особое значение разработки новых методов испытания Б и картона производителями совместно с потребителями. А. Закощиков

34705. **Статистическое изучение смоляной проклейки при оценке переменных факторов. II. Использование методов вариационного анализа для обработки опытных данных по смоляной проклейке. Вудинг** (Statistical studies of rosin sizing evaluation variables. II. The use of variance analysis for rosin sizing test data. Wooding W. M.), Tappi, 1956, **39**, № 6, 417—425 (англ.)

Применение методов вариационного анализа для изучения процессов проклейки бумаги в лабор. и производственных условиях. Приведены ф-лы, используемые при расчетах. Часть I см. РЖХим, 1956, 59903. Н. Рудакова

34706. **Испытание материалов и его значение для контроля качества бумаги. Джаррет** (Materials testing program vital to quality control. Jarrett D.), Parer, Film and Foil Converter, 1956, **30**, № 8, 19—23 (англ.)

Приведено краткое описание методов определений, используемых при повседневном контроле и в исследовательских работах. М. Б.

34707. **Методы и приборы для определения качества бумажной массы. Корда, Либнар** (Metody a přístroje pro stanovení jakosti mleté papíroviny. Korda J., Libnar Z.), Papír a celulosa, 1957, **12**, № 11, 242—246 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Дана оценка методов для определения степени помола массы и длины волокна, а также описан новый метод, разработанный в исследовательском Ин-те бумажной пром-сти. А. Хованская

34708. **Контроль качества бумаги при хранении на складах. Икэда**, Хёдзюнка, Standardization, 1957, **10**, № 7, 505—509 (японск.)

34709. **Контроль pH в бумажном производстве. Юй Вэй-си**, Хуасюэ шицзе, 1955, № 10, 491, 492 (кит.)

34710. **Контроль качества папиросной бумаги. Исикава**, Хёдзюнка, Standardization, 1957, **10**, № 7, 510—512 (японск.)

34711. **Зависимость физических свойств прессшпана от продолжительности хранения и повышенной температуры. Трёгер** (Abhängigkeit physikalischer Werte von Preßspan bei längerer Lagerung und höheren Temperaturen. Tröger Horst), Zellstoff und Papier, 1957, **6**, № 9, 279—281 (нем.)

Проведены опыты хранения прессшпана при различных т-рах. Рекомендуется в существующий DIN № 57315 на прессшпан ввести показатель на термоустойчивость, который для асбестового и хлопчатобумажного прессшпана должен быть ⩾90%, а для остальных сортов ⩾80%. Определение должно производиться после 72-часового хранения при 130°. Г. Брахман

34712. **Польские нормы на толь и сырье для его производства в сравнении с заграничными нормами. Войцеховский** (Polskie normy na papę dachową i surowce do jej wyrobu w porównaniu z normami zagranicznymi. Wojciechowski Fryderyk), Mater. budowl., 1957, **12**, № 8, 240—246 (польск.)

Дан анализ польских норм на различные сорта толя и технич. картона и сравнение всех показателей с соответствующими советскими, немецкими и чешскими нормами. Я. Штейнберг

---

34713 К. **Атлас волокон для бумажного производства. Армитидж** (An atlas of the commoner paper making fibres. Armitage Frank David. London, Guildhall Publ. Co., 1957, 172 pp., ill., 63 sh.) (англ.)

34714 К. **Реология бумаги. Мерё** (A papir reológiája. Mérő Tibor. Budapest, 1955, 61 l., 12.50 Ft.) (венг.)

34715 К. **Контрольно-измерительные приборы и автоматика в целлюлозно-бумажной промышленности. Пастор** (Üzemi műszerek és automatikák a papír es cellulózgyártásban. Paztor Jonő. Budapest, 1955, 117 l., 24 Ft.) (венг.)

---

34716 С. **Испытания целлюлозы, бумаги и картона. Определение золы** (Prüfung von Zellstoff, Papier und Pappe. Bestimmung der Asche). Стандарт ГДР, 3003, 1956 (нем.)

34717 С. **Бумага для электролитических конденсаторов** (Electrolytic condenser paper). Япон. стандарт, С 2301, 1955 (англ.)

34718 С. **Изоляционная бумага для слоистых прессованных материалов** (Isolierpapier für Schichtpreßstoffe). Стандарт ГДР, 2827, 1956 (нем.)

34719 С. **Офсетная бумага для географических карт** (Landkarten-Offsetpapier holzfrei). Стандарт ГДР, 3063, 1956 (нем.)

34720 С. **Подпергамент** (Pergamin). Чехосл. стандарт, 502446, 1957 (чешск.)

34721 С. **Заменитель подпергамента.** (Pergamenová náhrada). Чехосл. стандарт, 502445, 1957 (чешск.)

34722 С. **Бумажные изделия. Технические условия. Метод определения беленой и небеленой целлюлозы**

**в бумажной массе** (Wytwory papiernicze. Badania techniczne. Rozróżnianie włókien mas celulozowych bielonych i niebielonych). Польск. стандарт, PN-55, P-04035, 1955 (польск.)

---

**34723 П. Способ предварительной обработки щепы аммиаком при бисульфитной варке. Борхерс** (Verfahren zur Vorbehandlung von Hackschnitzeln mit Ammoniak beim Bisulfitzellstoffaufschluss. Borchers Eberhard) [VEB Zentrales Projektierungsbüro für die Zellstoff- und Papierindustrie]. Пат. ФРГ 964560, 23.05.57; шведск. 964560

В окружающий щепу воздух при загрузке ее в варочный котел при помощи загрузочного аппарата (под давлением воздуха) типа «Фреск» вводят через сопло аммиачную воду (АВ) или $NH_3$-газ, из образующегося облака АВ $NH_3$ испаряется и равномерно, в кол-ве 2—5% от веса сухого дерева, распределяется между загружаемой щепой, затем в варочный котел вводят обычным способом 3—5%-ный р-р $H_2SO_3$ и проводят варку. При загрузке аппаратом «Фреск» $NH_3$ не теряется в процессе работы. Т-ру варки можно быстро повышать, не рискуя получить непровар. Выходы полуцеллюлозы по патентуемому способу выше, чем при подаче $NH_3$ в варочный котел. Пример: в варочный котел емк. 150 *м*³ в течение 30 мин. загружают 25 *т* (на сухое в-во) еловой щепы с влажностью 40% через загрузочный аппарат «Фреск», одновременно вдувая через сопло 3 *т* АВ, содержащей 25% $NH_3$. Выгрузочная часть котла, как обычно, соединена с установкой для регенерации к-ты. Котел наполняют водн. р-ром $H_2SO_3$, содержащим 3,5% $SO_2$, возможно быстрее поднимают т-ру до 135°, варят 7 час. и получают 13 *т* (абс. сухой) нормальной сульфитной целлюлозы (52% на древесину). Ю. Вендельштейн

**34724 П. Получение целлюлозной массы. Росс** (Production of cellulose pulp. Ross James Hamilton) [Pulp and Paper Research Institute of Canada]. Пат. США 2749240, 5.06.56

Измельченный целлюлозный материал (ЦМ) пропаривают в автоклаве для вытеснения окружающего и, частично, заключенного в ЦМ воздуха, повышают давление пара до давления, соответствующего т-ре варки ЦМ, но не менее 2 *ат* перед введением варочного щелока (ВЩ), накачивают ВЩ при давлении не ниже давления пара и варят пропитанный ЦМ при т-рах и давлении, принятых в произ-ве целлюлозной массы. Можно удалять ВЩ после пропитки их ЦМ и варить затем последний. ЦМ, пропитанный ВЩ или погруженный в него, варят периодическим или непрерывным способом. Патентуемый способ обеспечивает быстрое и равномерное пропитывание ЦМ, вследствие чего сокращается время варки и получается однородная масса. Примеры: 1) Древесную щепу помещают в варочный котел (ВК), пропаривают до достаточно полного удаления воздуха, закрывают спускной вентиль, впускают в ВК пар под давл. 7 *ат*, после чего в ВК под давлением пара, несколько превышающим давление в ВК, накачивают из сборника нагретый до 90° ВЩ (напр., р-р NaOH), причем последний предпочтительно вводят через дно ВК с таким расчетом, чтобы давление не превышало 7 *ат*, а в случае значительного превышения открывают спускной вентиль, не спуская давление ниже 7 *ат*. Погруженную в ВЩ щепу оставляют на 10 мин. при 7 *ат*, впуском пара в ВК удаляют избыток ВЩ, а вытесненную жидкость заполняют паром и варят 30 мин., получая равномерно проваренную и однородную массу. 2) Древесную щепу непрерывно подают в ВК, состоящий из ряда последовательно и горизонтально расположенных труб, через загрузочную воронку, в которой производят предварительное пропаривание для удаления воздуха; щепу вводят в первую трубу ВК одновременно с паром 7 *ат*, постепенно перемещая щепу в следующую секцию ВК, в которую вводят ВЩ под давл. 7 *ат*; после пропитки щепу непрерывно подают в секцию ВК, где происходит варка, предпочтительно щепа предварительно освобождается от избытка ВЩ. Варку проводят при 7 *ат*, полученную массу непрерывно выгружают из ВК. Ю. Вендельштейн

**34725 П. Композиция на основе производных целлюлозы** (Box stay tapes) [American Sisalkraft Corp.]. Англ. пат. 728377, 20.04.55

Материал для липкой ленты готовят смешением этилцеллюлозы в резиносмесителе, бенбери или на смесительных вальцах с равным кол-вом пластификатора (50% касторового масла и 50% диоктилфталата); к смеси прибавляют 10%-ный р-р казеината аммония в таком кол-ве, чтобы содержание казеината в смеси составляло 5%, затем добавляют 5% олеиновой к-ты и, наконец, разб. водн. р-р аммиака. Получают дисперсию типа «масло в воде». Э. Тукачинская

**34726 П. Получение холодного клея для шлифовальных материалов на основе производных целлюлозы. Больмахер** (Zur Herstellung von Schleifmitteln geeigneter Kaltleim. Bollmacher Jutta). Пат. ФРГ 956795, 24.01.57

К растворимому стеклу (РС) и эмульсии искусств. смолы добавляют растворимые в РС, высоковязкие производные целлюлозы, напр. метилцеллюлозу (МЦ), а также наполнители, смачивающие в-ва, пластификаторы и буферы. Добавление МЦ придает устойчивость эмульсии клея, а шлифовальный материал — карбид кремния, корунд и т. п.— равномерно распределяется в эмульсии. Клей устойчив к хранению, бактериям, к нагреванию, очень вязкий, свободен от к-т и не огнеопасен. Пример: 50 ч. РС, 15 ч. каолина, 15 ч. обычно приготовленной эмульсии фенолформальдегидной смолы, 8 ч. МЦ, 6 ч. $Al_2(SO_4)_3$ и $Na_3PO_4$, 3 ч. мыла и 3 ч. глицерина эмульгируют обычным способом при нагревании с помощью быстроработающей мешалки. Ю. Вендельштейн

**34727 П. Обработка отработанного сульфатного щелока. Манк** (Treatment of waste sulfate liquor. Mancke Edgar B.), [Bethlehem Steel Co.]. Пат. США 2739040, 20.03.56

Отработанный сульфатный щелок (СЩ), содержащий $\geqslant$ 10 вес.% сульфата $Fe^{2+}$ и 5—40% свободной $H_2SO_4$, нагревают при 176—215° под давл. 24,5—33,6 *кГ/см*² в присутствии окислителя, напр. воздуха, $O_2$ или воздуха, обогащенного $O_2$, в течение времени (от 20 до 60 мин.), достаточного для осаждения $\geqslant$ 60% Fe, в виде основного $Fe^{3+}$-сульфата, и отделяют осадок от жидкости. Примеры. Отработанный СЩ, содержащий 10 вес.% $H_2SO_4$ и 13,3 вес.% сульфата закиси Fe, обрабатывают в автоклаве в течение 1 часа при 215° в присутствии воздуха и давлении 33,6 *кГ/см*²; к концу обработки осаждается ~ 90% Fe в виде легко фильтрующегося основного сульфата $Fe^{3+}$. В других примерах отработанные СЩ, содержащие различное кол-во $H_2SO_4$ и сульфата закиси Fe, обрабатывают $O_2$ или воздухом, обогащенным $O_2$, в пределах указанных выше условий и получают осажденный основной сульфат Fe в кол-ве 50—85% от исходного. Ю. Вендельштейн

**34728 П. Регенерация органических кислот и их солей с помощью растворителей. Сандборн, Стенгл** (Solvent recovery of organic acids and salts thereof. Sandborn Lloyd T., Stengle William B.) [The Crossett Lumber Co.]. Пат. США 2750413, 12.06.56

Муравьиную (I), уксусную (II), молочную (III) и гликолевую (IV) к-ты или Na-соли названных к-т регенерируют из черных щелоков (ЧЩ) от щел. варки

целлюлозных (сульфатная и натронная) материалов обработкой концентрата ЧЩ метанолом (**V**). Р-р указанных солей в **V** фильтруют от остальных составных частей концентрата ЧЩ, осаждают из р-ра в **V** нежелательные примеси добавлением другого одноатомного жидкого при нормальной т-ре и давлении спирта, содержащего 3—5 атомов С, напр. *н*-бутанола (**VI**) или изопропанола (**VII**), этилацетата, бензола, диоксана или эфира, причем жидкость разделяется на 2 слоя; из верхнего слоя удаляют р-ритель, остаток обрабатывают $CO_2$, отделяют от осажденных примесей, фильтрат подкисляют для осаждения примесей и превращения солей в свободные к-ты, отделяют примеси, остающиеся в водн. р-ре, к-ты отделяют друг от друга. Примеры (в вес. %): 1) 4 отдельных пробы концентрата ЧЩ, с содержанием 65% сухих в-в, смешивают с 100 *мл* **V**; каждую пробу центрифугируют, р-р декантируют и смешивают с 50 или 100 *мл* **VI**, или 50 или 100 *мл* **VII**, центрифугируют и сливают р-р с смолистого осадка, в случае применения 50 *мл* спиртов р-р и осадок анализируют на содержание к-т: в случае **VI** в р-ре содержится (в % от кол-ва к-т в концентрате ЧЩ) 72,6% **II**; 74,2% **I** и 70,3% **III**, в случае **VII** в р-ре 54,6% **II**; 58,5% **I**; 57,3% **III**; в осадке 7,1% **II**; 7,7% **I** и 13,4% **III**. При применении 100 *мл* спиртов из р-ра отгоняют с помощью колонки **V**, после чего остаток делится на 2 слоя, которые разделяют и анализируют: в случае **VI** в спирт. слое содержится 23% **II**; 9% **I** и 3% **III**, в водн. слое 54,8% **II**; 60,2% **I** и 59,8% **III**; в случае **VII** в спирт. слое 32% **II**, 19% **I** и 19% **III**, в водн. слое 37% **II**, 42% **I** и 33% **III**. В пробе, где применяли 3 *мл* **VI** на 1 *г* твердых в-в ЧЩ, кол-во $H_2SO_4$, израсходованное на р-цию с солями органич. к-т, составляет 49% от общего кол-ва к-ты для доведения pH до 2,5. 2) 770 *г* концентрата ЧЩ с 65% сухого в-ва смешивают с 150 *мл* **V**, прибавляют еще 1350 *мл* **V**, нагревают до кипения, охлаждают, большую часть жидкости декантируют, остаток отсасывают, к р-ру прибавляют 1200 *мл* **VI**, смесь оставляют на ночь. Р-р сливают с отстоявшегося осадка, отгоняют **V** с колонкой (20 тарелок) (**V** используют в следующей операции), остаток разделяется на 2 слоя; водн. слой обрабатывают под небольшим давлением $CO_2$ до прекращения образования осадка (pH р-ра 7—8,5), который отфильтровывают; в р-ре остается 21,5% твердых в-в, содержащихся в исходном ЧЩ и соответствующих 59,56 и 50% **II**, **I** и **III**. При подкислении до pH 2,5 расход $H_2SO_4$ на выделение органич. к-т составляет 53% от общего кол-ва израсходованной $H_2SO_4$. 3) Аналогично (2), но обработка $CO_2$ 16 час. под давл. 49—56 *ат*; водн. слой содержит в виде Na-солей 57% **II**, 48% **I** и 51% **III** от исходных к-т в ЧЩ. 4) Аналогично (2), регенерировано 58,9% **II**, 65,2% **I**, 50% **III** и 42,4% **IV** от исходных в ЧЩ.

Ю. Вендельштейн

34729 П. **Получение органических кислот и их солей из целлюлозных материалов. Чесли, Монтгомери, Сандборн** (Production of organic acids and salts thereof from cellulosic materials. Chesley Kenneth G., Montgomery Charles W., Sandborn Lloyd T.) [Crossett Lumber Co.]. Пат. США 2750414, 12.06.56

Насыщенные монокарбоновые к-ты, содержащие 1—3 атома С и в которых один из атомов Н при атоме С, соединенном с СООН, может быть замещен ОН-группой (напр., преимущественно муравьиную (**I**), уксусную (**II**), молочную (**III**) и гликолевую (**IV**) и их соли получают нагреванием материалов, содержащих целлюлозу (Ц) (древесные опилки (ДО), щепа, кора, солома, багасса, чистая Ц и т. п.), с водн. р-ром щелочи в замкнутой системе при 250—300° (предпочтительно при 260—280°); нерастворимые продукты р-ции удаляют, р-р подкисляют и к-ты разделяют; до подкисления реакционную смесь можно в целях очистки обрабатывать р-рителями. Отношение воды к щелочи и воды к материалу, содержащему Ц, должно быть соответственно 3,5—1 и 4—1 в зависимости от условий и исходных материалов; эти отношения могут меняться в следующих пределах: 3,5—37,5 и 4—30 или 10—25 и 7—10. В качестве щелочи можно применять гидроокиси и карбонаты щел. и щел.-зем. металлов, предпочтительно $Na_2CO_3$ и NaOH, а также черные щелока (ЧЩ) от сульфатного произ-ва Ц. Конц-ию к-т в р-ре после р-ции можно повысить повторным применением р-ров для последующих операций. При обработке NaOH остается 6—9% нерастворимого остатка, причем из лигнина образуются ценные, но затрудняющие очистку и разделение к-т фенолы, напр., катехин; обработка $Na_2CO_3$ оставляет нерастворенными 26—35% исходного материала, но предпочтительна, так как продукты р-ции практически не содержат нежелательных примесей. В ряде примеров приведены результаты многочисленных опытов изучения влияния т-ры, времени варки, кол-ва и конц-ии щелочи и других факторов, показывающие: а) выходы **I**, **II**, **III** и **IV** при различных соотношениях и конц-иях NaOH при варке дубовых опилок в течение 1—2 час. при 260°; б) то же что (а), но с заменой NaOH, $Na_2CO_3$; в) результаты варок лиственных ДО с ЧЩ после удаления из последних таллового мыла, причем ЧЩ содержали **II**, **I**, **III** и **IV** соответственно 8,7; 16,3; 11,1 и 9,5 *г/л*; параллельно с варками ДО проводили варки самих ЧЩ в аналогичных условиях; г) влияние т-ры на результаты варок ДО с ЧЩ: при 250—295° получены наиболее высокие выходы **III** и **IV**, при более высоких т-рах к-ты разлагаются (кроме **II**, выход которой повышается); при 320° содержание **I**, **III** и **IV** меньше, чем в исходных ЧЩ; д) при варке ДО дуба, сосны, сосновой коры, сосновой щепы, шелковицы и Ц при 260° с различными кол-вами NaOH и $Na_2CO_3$ при различных конц-иях этих щелочей: **I**, **II**, **III** и **IV** образуются во всех случаях с колеблющимися выходами, причем наиболее наглядным является только низкое отношение **IV** к **III** при варке относительно чистой Ц; е) при повторных варках 400 *г* ДО при 260° в течение 1 часа с р-ром 160 *г* $N_2CO_3$ в 3 *л* воды для повышения конц-ии к-т в фильтратах от нерастворимых в-в. Конц-ия после 6 повторных варок **II** повышается с 16,1 до 86,7 *г/л*, **I** с 30,5 до 113,6 *г/л*, **III** с 26,7 до 116,8 *г/л* и **IV** с 23,2 до 122,8 *г/л*; ж) результаты влияния т-ры варки 1 час 1,6 *кг* ДО дуба с 12 *л* водн. р-ра 800 *г* $Na_2CO_3$: оптимальные выходы получены при 270° — 154,3 *г* **I**, 78 *г* **II**, 133,8 *г* **III** и 141,9 *г* **IV**; з) оптимальное кол-во $Na_2CO_3$ 1067 *г* на 1,6 *кг* ДО, при котором получают выход 156 *г* **I**, 74 *г* **II**, 123,4 *г* **III** и 121,3 **IV**; сопоставлены выходы к-т на каждые израсходованные 100 *г* ДО и $Na_2CO_3$.

Ю. Вендельштейн

34730 П. **Установка для получения нитроцеллюлозы. Кирхнер** (Anordnung einer Anlage zur Herstellung versandfertiger Nitrocellulose. Kirchner Wilhelm) [Dynamit-Actien-Ges. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 966307, 25.07.57

Описана установка с приложением подробной схемы произ-ва для непрерывного получения нитроцеллюлозы, состоящая из аппаратов очистки целлюлозы, ее нитрации, предварительной промывки, варки под давлением, измельчения, окончательной промывки, стабилизации, смешения, обезвоживания и других процессов ее обработки.

М. Фишбейн

34731 П. **Сортирование волокна в бумажном производстве при помощи ультразвука. Ониси** [Нихон сэмбай кося]. Японск. пат. 2151, 30.03.55

В воду, где волокна находятся во взвешенном со-

стоянии, помещают генератор ультразвука. Длинные волокна получают вращательное движение, соединяются, образуют ком, который с помощью импульсов отдаляется от генератора. В противоположность этому короткие волокна остаются на месте и образуют однородную взвесь. Обработку осуществляют при частоте 10—100 *кгц* в течение 1—10 сек., производительность повышается в 3—5 раз. При частоте 10 *кгц* коагулируют волокна 0,98 *мм*, при 30 *кгц* — 0,84 *мм*, при 60 *кгц* — 0,66 *мм*, при 100 *кгц* — 0,44 *мм*. А. Фрадкин

**34732 П. Обработка целлюлозных изделий смолами.** Кавасима, Симамото [Нихон юси кабусики кайся]. Японск. пат. 2000, 24.03.55

Для придания водонепроницаемости, теплостойкости, хим. стойкости, мягкости, прочности, противоусадочности и несминаемости бумагу, хлопчатобумажные ткани, штапель, искусств. шелк обрабатывают водн. эмульсией, состоящей из аминоальдегидных смол в начальной стадии конденсации, этерифицированных спиртом с числом $C > 4$ и солей слабых аминокислот с числом $C > 6$. Приготовление эмульсии: лауриламиноуксусная к-та 3 ч., метилцеллюлоза 2 ч., вода 100 ч., меламиновая смола в начальной стадии конденсации, модифицированная бутанолом 100 ч. Примеры. 1) Обработка бумаги. На 1 *кг* сухой массы берут 100 *л* воды, помещают в нагревательный аппарат. К 1000 *л* взвешенной суспензии целлюлозы добавляют приготовленную эмульсию, смешанную с 6-кратным кол-вом воды (всего 20 *л*), и изготовляют бумагу. 2) Обработка хлопчатобумажных тканей, штапельного волокна и искусств. шелка. Эмульсию разбавляют 5-кратным кол-вом воды, в нее опускают на 5 мин. ткань, отжимают воду и сушат. 3) Приготовление состава для печатания тканей. Берут 10 ч. эмульсии и 2 ч. $TiO_2$ и смешивают. После печатания ткань сушат 3 мин. при 150°. А. Фрадкин

**34733 П. Получение бумаги, содержащей оксиэтилцеллюлозу.** Эриксон (Manufacture of paper containing hydroxyethyl cellulose. Erickson Donald Robert). Пат. США 2736653, 28.02.56

Для получения бумаги с высокой прочностью на разрыв в сухом состоянии (ПРС) негидратированные волокна целлюлозы (Ц) диспергируют в р-ре NaOH не растворимой в воде оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ) с содержанием > 13,5% этиленоксидных групп от веса Ц, содержащейся в ОЭЦ; водн. р-р NaOH применяют такой конц-ии, при которой не происходит полного растворения ОЭЦ, общее кол-во ОЭЦ, содержащейся в р-ре, составляет 0,5—2% от веса взятых для обработки волокон Ц. Из массы, адсорбировавшей клейкий р-р ОЭЦ, формуют лист, из которого стекает свободная жидкость, осаждение ОЭЦ из р-ра достигается высушиванием листа, при этом волокна Ц прочно склеиваются между собой в точках их соприкосновения. Примеры: а) чистую сульфитную Ц прибавляют при размешивании к воде с расчетом на получение 2,5%-ной суспензии Ц без значительного размола или гидратации волокон Ц, добавляют р-р ОЭЦ, которая содержит > 13,5% этиленоксидных групп от веса Ц, содержащейся в ОЭЦ. Р-р состоит из 8 ч. ОЭЦ в 100 ч. 5%-ного водн. р-ра NaOH. Р-р ОЭЦ прибавляют из расчета 2% ОЭЦ от веса сухого волокна Ц. При дальнейшем размешивании без размола или гидратации Ц на волокнах Ц отлагается клейкий р-р ОЭЦ. Не более, чем через 1,5 часа после прибавления р-ра ОЭЦ (пока р-р ОЭЦ не потерял своих клейких свойств) приступают к формованию листа на машине, предварительно разбавляя суспензию водой до образования 0,5%-ной суспензии волокон Ц, свободная жидкость стекает как обычно. ПРС полученного листа (вес 17 *кг*) по Эльмендорфу 114—118, без обработки р-ром ОЭЦ соответственно ~ 66. При формовании листа через 2 часа после прибавления р-ра ОЭЦ ПРС ~ 98,5; б) беленую сульфатную Ц обрабатывают так же, как в «а» и получают ПРС 135,5—137 после 1,5-час. обработки р-ром ОЭЦ; 115,5 после 2-час. обработки и 81 для необработанного ОЭЦ листа; в) аналогично из смеси 55% беленой сульфитной Ц и 45% беленой древесной массы, с применением 0,5% ОЭЦ от веса сухой массы, после 1,5-час. обработки получают бумагу с ПРС 48 сравнительно с 42 для необработанной ОЭЦ; г) массу из смеси 15% небеленой сульфитной Ц и 85% беленой древесной массы обрабатывают как в а); после 90 мин. обработки ОЭЦ ПРС на 14% выше ПРС листа необработанного р-ром ОЭЦ. Отсутствие гидратации Ц по патентуемому способу, обычной при размоле Ц, устраняет разрушающее действие нагревания, обычное при сушке гидратированной Ц, и экономит стоимость и время высушивания листа. Ю. Вендельштейн

**34734 П. Способ улучшения цветных бумаг** (Procédé d'amélioration des papiers peints) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1124654, 16.10.56

Цветные бумаги (Б), которые должны быть устойчивы к воде (УВ), к образованию пятен (УП) и к мытью (УМ), последовательно обрабатывают водн. р-ром триформиата Al (с 3 молями кристаллизационной воды) (I), затем, предпочтительно после высушивания, водн. эмульсией органополисилоксанов (ОПС) с отношением R : Si = 1—2,5 (R — органич. радикал), полученной с помощью ионного эмульгатора (ИЭ), и высушивают. Обработку I проводят в процессе изготовления Б, в качестве ИЭ применяют стеараты или олеаты морфолина или триэтаноламина (II). ОПС перед эмульгированием разбавляют органич. р-рителем, а к готовой эмульсии прибавляют 20—100% от веса ОПС титаната II. Испытания Б на УВ: при обрызгивании быстрое впитывание — 0, совершенное стекание — 100 по шкале УВ; на УП: на Б наносят каплю чернил, через 1 мин. снимают промокательной Б и трут губкой, смоченной в воде, содержащей смачивающее в-во или р-ритель, до исчезновения пятна; изменение Б или ее окраски в этот момент отмечают по внешнему виду бумаги: «запятнана» или «незапятнана»; на УМ: Б трут губкой, смоченной водой, отмечают число протираний губкой до изменения поверхности Б, причем числа ⩾ 60 считаются удовлетворительными; УМ зависит также от механич. прочности Б и прочности окрасок. Примеры (в вес. ч.): 1) образцы окрашенной Б хорошего качества (УВ 0, УП 3 и УМ 2—5) пропитывают на валу р-ром I (26 *г/л*), сушат 30 мин. и обрабатывают эмульсией 500 ч. метилполисилоксана (МПС) (с вязкостью 300 *сст*/25°) в 500 ч. воды и 15 ч. олеата морфолина (III), разбавленной водой до конц-ии 1,25 *г/л*; обработанную Б высушивают на воздухе, причем внешний вид ее не изменяется: УВ 90, УМ 90—115, УП — незапятнана; 2) 350 ч. МПС с вязкостью 350 *сст*/25° разбавляют 350 ч. бензина с т. кип. 93—114° и эмульгируют в 300 ч. воды и 20 ч. III; 175 ч. этой эмульсии разбавляют 400 ч. воды, прибавляют 425 ч. водн. р-ра, содержащего 60 ч. титаната II, и получают 1000 ч. эмульсии, содержащей 6% МПС и 6% титаната II; образцы, обработанные I и эмульсией как в (1), имеют УВ 80—90, УП — незапятнана; УМ 90—170; образцы, смазанные с обратной стороны декстрином, хорошо приклеиваются к подложке. Такие же результаты получают при обработке бумаги эмульсиями; 3) 700 объемн. ч. 50%-ного р-ра полимера МПС с отношением $CH_3 : Si$, равным 1,5; содержащего связи Si—O—Si и Si—Si, эмульгируют в бензине в 300 ч. воды с помощью стеарата морфолина, разбавляют до 6% и прибавляют 6% титаната II. 4) 500 ч. полимера МПС

как в примере (3) в виде 70%-ного р-ра в толуоле, 333 ч. МПС с вязкостью 300 *сст*/25° и 100 ч. бензина эмульгируют в 266 ч. воды с помощью 20 ч. олеиновой к-ты и 6,6 ч. морфолина; эмульсию, содержащую 55,7% ОПС, разбавляют водой до 35%; 360 ч. разб. эмульсии смешивают с 120 ч. титаната **II** в 1520 ч. воды и получают эмульсию, содержащую 6,3% ОПС и 6% титаната II. Ю. Вендельштейн

34735 П. **Способ получения растительного пергамента.** Агад (Verfahren zur Herstellung von vegetabilischem Pergamentpapier. Agahd Konrad) [Heinrich Nicolaus G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 957181, 31.01.57

Бумажное полотно (БП), в котором содержание сухого в-ва значительно ниже 94% (55—70%), после прохождения через несколько прессов (и, в случае надобности, через сушильный цилиндр) пергаментируют (П) в ванне с $H_2SO_4$ высоких конц-ий при низких, не превышающих 50°, т-рах (т-ра ниже, чем выше конц-ия), причем формование БП и П проводят непрерывно. При описанном способе целлюлоза (Ц) не приобретает необратимых гидрофобных свойств и не теряет способности смачиваться и набухать под действием $H_2SO_4$. Примеры: а) БП из Ц (пригодной для П) полученное, напр., на цилиндровой бумагоделательной машине (формование на сеточном цилиндре, отпрессовывание на нескольких прессах до содержания сухого в-ва ~45%), тотчас же пергаментируют 80%-ной $H_2SO_4$ ~ 2 сек. при 17°; за П следует регенерация $H_2SO_4$ промывкой противотоком, удаление остатков к-ты промывкой водой и высушивание; б) БП обезвоживают до содержания сухого в-ва ~ 60% и тотчас П ~ 70%-ной $H_2SO_4$ ~ 4 сек. при ~ 24°. Ю. Вендельштейн

34736 П. **Производство высокогигроскопичной бумаги.** Йосино, Сэнда [Дзайдан ходзин норин кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 1952, 24.03.55

Патентуется способ обработки бумаги для придания ей повышенной гигроскопичности и высыхаемости. 1 мол. мочевины, 0,02—0,42 мол. меламина, 1—5 мол. формальдегида, разводят до 20%-ной конц-ии, нагревают при pH 0,2—5,5 до 40—100°, доводят конц-ию до 7,5%, стабилизируют состав, получают колл. р-р карбамидной смолы. Полученный р-р вводят в бумажную массу, либо покрывают готовую бумагу и сушат. Пример. Соединяют 1 мол. мочевины, 0,33 мол. меламина, 0,33 мол. формальдегида, с помощью NaOH доводят pH до 3,5; и перемешивают 30 мин. при 70°. Добавлением воды доводят реакционную массу до 5%-ной конц-ии, добавляют HCl до pH 3,5 и 2 часа нагревают при 70°. Затем разбавляют наполовину водой и выдерживают при т-ре ~ 20°. Таким образом, получают белый колл. р-р, который может храниться, не давая осадка, ~ 6 месяцев. Колл. р-р вводят в размельченную волокнистую суспензию (3 : 100), добавляют хлорид или сульфат алюминия до pH 4,5 и изготовляют бумагу. А. Фрадкин

34737 П. **Обработка бумаги для написания водой.** Накамура. Японск. пат. 2660, 22.04.56

Водный р-р маннана смешивают с бентонитом, добавляют 1/20—1/30 вес. ч. порошка активированного угля и силикагеля, наносят состав на поверхность бумаги. При написании кистью, смоченной в воде, получаются черные знаки, сохраняющиеся в течение 1 часа и затем исчезающие. Пример, (в *г*): 0,5 маннана разводят в 150 воды, добавляют 25 бентонита, 1 силикагеля, 1 порошка активированного угля, хорошо перемешивают, наносят состав на поверхность бумаги и сушат. Такая бумага очень удобна в процессе обучения школьников младших классов. А. Фрадкин

34738 П. **Изготовление реактивной бумаги с применением ксантогената цинка.** Курита Цунэо. [Кабусики кайся хитати сэйсакусё]. Японск. пат. 2898, 27.04.55

Патентуется способ изготовления реактивной бумаги для фиксирования наличия Mo в металлах. В 10 *мл* р-ра $ZnSO_4$ (10 *мг/мл*) вводят р-р ксантогената калия (1%), полученный осадок фильтруют и промывают водой. Осадок растворяют в 30 *мл* ацетона. Р-ром пропитывают фильтровальную бумагу, сушат и разрезают. На поверхность свежеотполированного металла наносят каплю р-ра следующего состава (в объем н. ч.): $H_3PO_4$ (1 : 3—5) 1—2; $H_2SO_4$ (1 : 5—9) 1—2; оксидола (15—30%) 3—5; после растворения поверхностного слоя металла реактивная бумага при соприкосновении с металлом в случае присутствия в нем Mo окрашивается в фиолетово-красный цвет. А. Фрадкин

34739 П. **Способ улучшения структуры бумаги.** Шер, Леви (Process of improving paper formation Schur Milton O., Levy Robert M.) [Ecusta Paper Corp.]. Пат. США 2754207, 10.07.56

Для улучшения структуры высокосортной бумаги (Б) из целлюлозы весом 8—80 *г/м²*, в частности папиросной, содержащей 3—40%, в частности, 5—35% карбонатного наполнителя, обладающего положительным зарядом, добавляют 0,1—1% от веса наполнителя в-во, меняющее знак заряда наполнителя, напр. тетра-Na-пирофосфата (**I**), Na-триполифосфата, Na-гексаметафосфата или Na-тетрафосфата, и приводящего к отталкиванию частиц наполнителя и целлюлозы, повышая этим дисперсность последних, а также полиозной камеди, напр. камеди карайи в кол-ве 0,01—2% от веса Б, также понижающей стремление волокон и наполнителя к агломерации. В качестве наполнителя применяют $CaCO_3$, $MgCO_3$ или обработанный $CO_2$ жженый доломит. Примеры. а) В ролл помещают крафт-целлюлозу из древесины сосны и пихты и размалывают при конц-ии ~6% до средней длины волокон ~ 1 *мм* и садкости ~ 100 *мл* по ШР. Когда массу направляют на сетку бумагоделательной машины, ее разбавляют оборотной водой и прибавляют $CaCO_3$ вместе с 1% **I** (от веса сухого наполнителя). При впуске массы на сетку прибавляют 1%-ный водн. р-р частично деацетилированной камеди карайи в кол-ве 0,1% сухой камеди от веса бумаги. Получаемая папиросная Б весит 20 *г/м²*, содержит 26% $CaCO_3$ на вес сухой Б и превосходна по свойствам, включая прозрачность водяного знака и однородность структуры. б) Аналогично (а), но без добавления камеди к массе или **I** к наполнителю; прочность и пористость бумаги те же, что в (а), но водяные знаки относительно пятнистые, структура крапчатая. в) Аналогично (а), но без добавления камеди; улучшение водяного знака и структуры, но в меньшей степени, чем в (а). г) Измельчение до величины волокна <1 *мм* и садкости ниже, чем в (а); при добавлении только **I** получаемая Б весом 12 *г/м²* с содержанием 19% наполнителя обладает значительно улучшенным водяным знаком и структурой. В случае применения льняного или другого целлюлозного волокна указанные условия остаются в силе. При изготовлении других сортов Б изменяют только процентное содержание наполнителя.

Ю. Вендельштейн

34740 П. **Способ придания влагостойкости волокну, массе и бумаге.** Такахаси [Нихон Юси Кабусики Кайся]. Японск. пат. 1000, 14.02.56

Патентуется при обработке использование восков (парафин, пчелиный воск, спермацет, амиды алифатич. ряда с длинной цепью, эфиры алифатич. ряда высокомолекулярных спиртов и др.), высыхащего масла (льняное, тунговое, олифа), металлич. мыла, смол общей ф-лы RR′NR″X (R — основание алифатич. ряда с числом утлерода >12; R′ и R″ — H или основание алифатич. ряда; X — одноосновные к-ты с 1—3 атома-

ми С, одноосновные оксикислоты, неорганич. одноосновные к-ты или сульфаминовая к-та). В качестве металлич. мыла берут алюминиевые, цинковые и другие средние или основные соли жирных, нафтеновых или смоляных к-т. В качестве смол используют карбамидную, меламиновую, кремнийорганич., дамаровую смолы. Перечисленные реагенты используют поодиночке или в комбинации; в виде непосредственно водн. эмульсий или водн. эмульсий, полученных после их разведения в р-рителях. В качестве эмульгаторов применяют стеариламинацетат, пальмитинаминпропионат, этилстеариламинацетат, метилстеариламинпропионат, и т. д. Водн. эмульсией пропитывают волокно, массу или бумагу, сушат при 80—300° или пропускают через р-р многоосновных свободных к-т, кислых и средних солей и сушат при 80—300°. Обработанный материал отличается несмачиваемостью, влагостойкостью, хорошо переносит стирку, эластичен и устойчив к трению. П р и м е р 1. 1 ч. парафина, 1 ч. стеариламинацетата в расплавленном виде смешивают с 20 ч. теплой воды; полученную эмульсию разбавляют 5-кратным кол-вом теплой воды и опускают в нее хлопковое волокно. Затем на валках отжимают лишнюю жидкость и сушат 30 мин. при 120°. П р и м е р 2. 2 ч. парафина, 1 ч. пчелиного воска, 1 ч. стеариламина плавят, отдельно при 60° приготовляют р-р 0,226 ч. лед. $CH_3COOH$ в 50 ч. воды и, помешивая, по каплям соединяют их, получая эмульсию. Разбавляют эмульсию 10-кратным кол-вом воды и помещают в этот р-р искусств. шелк. После удаления избытка жидкости сушка 20 мин. при 130°. А. Фрадкин

**34741 П. Изготовление бумаги с покрытием. Х о р и н.** Японск. пат. 2656, 22.04.55

Производные целлюлозы, напр. ацетилцеллюлозу, этиловый эфир целлюлозы, растворяют в ацетоне, эфирах, спиртах, этилацетате, бензоле, толуоле, бензине, добавляют полиэтилен и другие смягчающие агенты, напр. касторовое масло, глицерид нафтеновой к-ты, бутилфталат, бутилстеарат, крезилфосфат, цетиловый спирт, петролатум, карнаубский воск и т. д. Приготовленный состав наносят на бумагу и высушивают. Иногда в качестве укрепляющего средства сюда же добавляют производные моносахаридов: уксуснокислый маннан, метиловый эфир крахмала, а также синтетич. фенольные смолы, поливинилацетат. Получение полиэтилена: этилен в присутствии катализатора (напр., перекиси бензоила) полимеризуют при 100—300° под давл. 500 *ат*. П р и м е р. Состав для обработки бумаги в ч.): нитроцеллюлоза 30 (по уд. весу), полиэтилен 20., бутилфталат 10, касторовое масло 10, карнаубский воск 2, петролатум 5, бутилацетат 30, бутиловый спирт 20, этиловый спирт 100, этилацетат 300, бензол 300. А. Фрадкин

**34742 П. Машина для рафинирования древесной массы. Я м а у т и.** Японск. пат. 1603, 7.03.56

Размельченную массу в виде водн. суспензии смешивают с окислителем, чем приводят смолистые в-ва в состояние, удобное для легкого отделения. Массу подают в сепаратор, снабженный мешающими винтообразными лопастями, где в процессе размешивания смолистые в-ва отлагаются на металлич. сетках этих лопасей. Очищ. массу удаляют из сепаратора, в который затем подают пары р-рителя. Смолистые в-ва растворяются и удаляются из сепаратора, после чего цикл повторяется. Приложена схема аппарата. А. Фрадкин

---

**См. также:** Материалы майского Пленума ЦК КПСС 31307, 31308. Целлюлоза: популярная статья 34906; св-ва 34913, 34923; диэлектрич. пост. 39946; повреждение при отбелке 34770. Древесные волокнистые плиты 34407, 34428, 34429, 34538, 34367, 34368. Придание огнеупорных св-в целлюлозной массе 34775. Клеящие в-ва при изготовл. плит 34411, 34412. Приготовление картона для получения инсектицидного дыма 33663. Определение сульфитных щелоков в водоемах 32894. Сточные воды 32898, 32899, 32954—32957. Техника безопасности пром-сти 32989, 32990

## КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

**34743. Действие моющих веществ, содержащих окислители, на хлопчатобумажную ткань. К р е с с и г** (Einwirkung oxydativer Waschmittel auf Baumwollgewebe. K r ä s s i g H.), Melliand Textilber, 1955, 36, № 3, 265—267 (нем.)

Обсуждаются результаты микроскопич. исследования хлопковых волокон из тканей, подвергнутых воздействию моющих в-в, содержащих перекисные соединения, при набухании их (волокон) в 11%-ном р-ре NaOH и медно-аммиачном р-ре. См. РЖХим, 1957, 58741. А. Яшунская

**34744. Об удалении крахмальной шлихты с хлопчатобумажных тканей. Б и ш е в а ц** (Nešto o otstranjivanji skrobne šlihte sa pamučnih tkanina. B i š e v a c D r a g i š a), Tekstilna ind., 1956, 4, № 9, 324 (сербохорв.)

Шлихтованную ткань погружают на 12 час. в р-р диастазы (2 *г/л*), нагретый до 50°, затем промывают и отваривают 5—6 час. в р-ре NaOH (уд. в. 1,04) под давл. 3 *ати*. Для возмещения начального веса ткани ее апретируют р-ром, содержащим (в *кг* на 1000 *л*) 100 талька, 6 парафина, 8 ализаринового масла, 6 глицерина, 3 воска, 3 желатины и 20 NaCl. З. Бобырь

**34745. Изучение шлихтования основ из вискозного шелка. 22. Влияние термической обработки на растворимость пленки поливинилового спирта в воде. К а в а д з и м а, Х а я м и** (K u w a j i m a S., H a y a m i T.), Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Tokyo Rayon Co., 1956, 11, № 4, 156—159 (японск.; рез. англ.)

Повышение т-ры термич. обработки снижает растворимость пленки поливинилового спирта (ПВС) в воде и увеличивает ее плотность. Полностью омыленный ПВС менее растворим в воде и обладает повышенной плотностью по сравнению с частично омыленным ПВС. Это связывается с повышенной кристалличностью первого продукта. См. РЖХим, 1957, 64542. К. Маркузе

**34746. Отбелка тяжелых хлопчатобумажных тканей. А в р а м о в** (Избелване на тежки памучни тъкани. А в р а м о в Л.), Лека промишленост, 1956, 5, № 8, 9 (болг.)

Ткань отваривают на роликовой машине в р-ре NaOH с добавкой моющего продукта и отбеливают в ванне, содержащей 3 *л* $H_2O_2$ (30%-ной), 4,5 *л* жидкого стекла (уд. в. 1,38) и 0,25 *л* NaOH (уд. в. 1,36), в 250 *л* воды. Отбелку начинают при 40° и заканчивают при 95°. В заключение ткань промывают и обрабатывают бланкофором В. З. Бобырь

**34747. Способ беления хлопчатобумажных тканей широким полотном. В у д** (A proposed method of open-width bleaching for cotton piece goods. W o o d P. J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 10, 277—281 (англ.)

На основе проведенных эксперим. работ рекомендуется оригинальная конструкция отбельного агрегата, в котором ткань последовательно проходит: коробку с расшлихтовывающим составом, короткий паровой канал, промывные коробки, 3 коробки с щел. р-ром, большую запарную камеру завесного типа, отделение горячей промывки, закрытую коробку с р-ром $CO_2$,

несколько промывных коробок, перекисную ванну малую запарную камеру завесного типа, проходной промывной аппарат. Входные и выходные щели запарных камер имеют гидравлич. затвор, что исключает присутствие воздуха в паровом пространстве. Использование для нейтр-ции остаточной щелочности в ткани $CO_2$ взамен минер. к-т имеет своим назначением предотвратить образование гидроцеллюлозы.

К. Маркузе

34748. **Беление хлопка хлоритом натрия без специального оборудования. Браун** (Baumwollbleiche mit Natrium-Chlorit ohne Spezialanlagen. Braun W. C.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 9, 1029—1030 (нем.)

Процесс рекомендуется осуществлять на плюсовке, к которой пристроена деревянная запарная камера. Ткань плюсуют р-ром (в *г/л*) 30 $NaClO_2$, 4 смачивающего продукта и 2 $CH_3COOH$ при 25° и pH 4, прогревают в запарке до 65—75° и оставляют при этой т-ре на ролике на 4—6 час. По другому способу беление осуществляют на закрытой роликовой машине. Ткани дают 4 конца в р-ре, содержащем (в *г/л*) 15 $NaClO_2$, 2 смачивающего продукта и 7,5 этиллактата, при 100°, выкатывают на ролик и оставляют на 1 час над кипящим р-ром. В процессе беления pH р-ра снижается с 8,5 до 6. Первый способ рекомендуется при подготовке ткани под белье, а второй — под крашение. При этом $NaClO_2$ полезно используется на 65—70%. Аппаратура должна быть изготовлена из полированной стали марки V4A или из дерева.

К. Маркузе

34749. **Масляная эмульсия для джутового волокна. Максимович** (Uljana emulzija za jutu. Maksimović Dragi), Tekstilna ind., 1957, 5, № 2, 41—44 (сербо-хорв.)

Рассмотрены требования, предъявляемые к эмульсии (Э), используемой в переработке джутового волокна. Описаны 2 способа получения Э; по одному из них сначала приготовляется густая масса из эмульгатора и небольших кол-в масла и воды, разбавляемая затем остальным кол-вом масла и воды, по другому — масло (рыбий жир) эмульгируется в содовом р-ре при нагревании до 60—71°. Для эмульгирования веретенного масла применяют К-мыло.

З. Бобырь

34750. **Способ очистки щелочного мерсеризационного раствора от примесей.**— Чжунго фанчжи, 1955, № 4, 36—42 (кит.)

Для очистки мерсеризационных щелоков от примесей в подогретый до 90° р-р вводят соду и известь, поддерживают указанную т-ру в течение 2 час. при перемешивании, после чего дают р-ру охладиться и отстояться. Через 10 час. верхний слой очищ. р-ра упаривают до необходимой конц-ии. Кол-во добавляемой соды должно быть не менее 15 *г/кг* р-ра. Указаны способы аналитич. контроля содержания $Na_2CO_3$, $NaOH$, крахмала и $Ca(OH)_2$ в щел. р-ре.

А. Зоннтаг

34751. **Практика термической стабилизации тканей и трикотажа из синтетических волокон. Якоб** (Die Praxis das Thermofixierens von Geweben und Gewirken aus synthetischen Fasern. Jakob Hans-Georg), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1957, 7, № 4, 270, 272—273; № 5, 355—357; № 7, 501—504; № 8, 564—569 (нем.)

Рассмотрены методы стабилизации тканей и трикотажного полотна обработкой в горячей воде, запариванием в вакуум-автоклавах, нагреванием в ваннах с расплавленным металлом, на поверхности горячих цилиндров, горячим воздухом и ИК-лучами. Даны подробные сведения об условиях проведения термофикации различных изделий из полиамидных, полиэфирных и акрилонитрильных волокон указанными способами.

К. Маркузе

34752. **Достижения в области химии волокна, красителей и облагораживания тканей. Рат** (Fortschritte in der Chemie der Fasern, Farbstoffe und Textilveredlung. Rath H.), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 6, 207—209 (нем.)

Обзор.

Н. Абрамова

34753. **Турбинатор в красильно-отделочном производстве. Хейзерман, Хаблютцель** (Der Turbinator in der Textilausrustung. Häusermann J. L., Hablützel E.), Melliand Textilber., 1955, 36, № 1, 65—68 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Результаты испытания турбинатора фирмы Maschinenfabrik Benninger A.-G. Для создания ультразвуковых колебаний в процессе крашения и других обработок текстильных материалов. Осцилирующее движение жидкости, создаваемое турбинатором с частотой от 20 до 50 колебаний в сек., способствует ее воздействию на обрабатываемый материал. Опыты крашения на роликовой машине кубовыми и прямыми красителями показали, что использование турбинатора ускоряет процесс крашения и обеспечивает лучший прокрас ткани.

О. Славина

34754. **Современное направление в конструкциях паровых котлов для отбельно-красильных фабрик. Бурон** (Les tendances actuelles dans la construction des chaudières destinées à la blanchisserie-teinturerie. Bouron A.), Blanch.-teint., 1957, № 48, 45—47 (франц.)

Обзор некоторых решений в области конструкции паровых котлов, направленных на удовлетворение потребностей, связанных с неравномерным расходом пара (в течение рабочего дня) на отбельно-красильных ф-ках. При использовании ряда усовершенствований и автоматизации процессов: регулирования работы топки в зависимости от расхода пара, подачи топлива, очистки топок, контроля сгорания и т. п., может быть обеспечен высокий коэф. использования горючего (80%) при среднем качестве топлива. Указаны котлостроительные фирмы, применившие отдельные виды усовершенствований.

И. Козлов

34755. **Расчеты при приготовлении смесей жидкостей в отделочном производстве. Кунц** (Flotten-Mischungsberechnungen in der Textilveredlung. Kunz Johannes), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, 5, № 1, 62—63 (нем.)

Примеры элементарных способов расчета конц-ий р-ров в практике красильно-отделочного произ-ва.

О. Славина

34756. **Красители для полиакрилонитрильных волокон. Хюнлих** (Kleurstoffen voor polyacrylnitrilvezels. Hünlich R.), Tex, 1956, 15, № 1, 59-61 (гол.)

Фирмой Bayer A.-G. выпущен вспомогательный продукт «восстановитель D» (I), предназначенный к использованию при крашении акрилонитрильных волокон (АВ) по $Cu^+$-ионному методу. АВ, предварительно отваренные в течение 15—20 мин. при 70—75° в ванне (содержащей 0,25—1 *г* аволана О и 0,5—1 *г* $Na_3PO_4$ в 1 *л*), обрабатывают 5 мин. при 50° в р-ре $CuSO_4$, подкисленном $H_2SO_4$ (до pH 2,5—4), добавляют 50% требуемого кол-ва I, обрабатывают еще 5 мин., вводят р-р красителя и красят 10—15 мин. при 55—60°. Затем в течение 30 мин. ванну нагревают до 75°, добавляют остальные 50% I, красят 20 мин. при 75°, нагревают (20 мин.) до кипения и красят еще 1 час на кипу. Необходимые кол-ва $CuSO_4$ и I в зависимости от модуля ванны и конц-ии красителя указаны в таблице; приведен список кислотных красителей, пригодных к использованию по указанному методу и обеспечивающих получение светопрочных окрасок на АВ.

В. Уфимцев

34757. **Крашение неолановыми красителями. Милосавлевич** (Bojenje neolanskim bojama. Milo-

savljević Ljubomir), Tekstilna ind., 1956, 4, № 9, 322 (сербо-хорв.)

Указаны способы применения неолановых красителей в крашении шерстяных тканей, пряжи, трикотажа и валеных изделий. Даны примеры крашения с использованием неолановой соли и без нее. З. Бобырь

**34758. Современные способы крашения тканей кубовыми красителями. Фаулер** (Nowoczesne metody barwienia barwnikami kadziowymi. Fowler J. A.), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 2, 64—69 (польск.)

Суспензионный способ крашения тканей кубовыми красителями с проявлением окраски на джиггере, в зрельнике и в ванне с расплавленным металлом. В. Маркер

**34759. Опыт непрерывного крашения тканей кубовым синим красителем № 180,** Жаньхуа, 1955, № 3, 104—107 (кит.)

Даны сведения о технологич. процессе, производственной рецептуре и способах контроля р-ров на содержание NaOH и гидросульфита. А. Зоннтаг

**34760. Крашение трикотажа индантреновыми красителями. Вейнинг** (Indanthrenfärbung auf Trikotware. Weining Karl), Melliand Textilber., 1956, 37, № 9, 1069—1070 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указания по проведению процесса крашения на жгутовых барках в ванне с восстановленным красителем и по 2-фазному способу. З. Панфилова

**34761. Плюсование пигментами. Кларк** (Pigment padding. Clarke J. A.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 986, 90—92 (англ.)

Суспензионный способ крашения кубовыми красителями используется главным образом для крашения плотных тканей, трудно пропитывающихся жидкостями или обладающих повышенным сродством к лейкоформе красителей (льняные, мерсеризированные хлопчатобумажные ткани и др.). На основании производственного опыта установлены следующие оптимальные условия проведения процесса: ткань, подлежащая крашению, должна быть тщательно расшлихтована, отварена и равномерно высушена. Плюсование рекомендуется проводить при 50—60° на 2-вальной плюсовке с валами большого диаметра (30—45 *см*), средней жесткости (~68° по твердомеру), при скорости 20—30 *м/мин* и отжиме ткани до 60%. Плюсовочная ванна должна быть миним. объема и поддерживаться на одинаковом уровне. Проявление высушенной ткани на роликовой машине следует проводить в условиях, обеспечивающих быстрое восстановление красителя (т-ра 75°, повышенные конц-ии NaOH и гидросульфита). О. Голосенко

**34762. Крашение штапельной ткани сернистыми красителями. Якимов Г. И., Соколова Н. А., Воробьева А. Н.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 10, 40—43

Выяснено, что пониженная прочность окрасок штапельных тканей сернистыми красителями к воздействию трения объясняется постепенным извлечением из красильной ванны едкого натра, сильно адсорбируемого вискозным волокном. Для предотвращения этого явления рекомендовано питать ванну р-ром красителя, содержащим необходимый избыток щелочи. При крашении сернистым коричневым и черным введение NaOH, кроме того, углубляет окраску, что позволяет снизить расход красителя. О. Голосенко

**34763. О новых способах непрерывного и полунепрерывного крашения тканей из полиамидных и полиэфирных волокон. Вюрц** (Über neue Methoden zum kontinuierlichen und halbkontinuerlichen Färben von Stückwaren aus Polyamid- und Polyesterfasern. Würz A.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 7, 462—474 (нем.); Melliand Textilber., 1957, 38, № 7, 777—783 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Равномерное окрашивание тканей (Т) из полиамидных волокон металлсодержащими красителями (типа виалонов и ортоланов) достигается по двум полунепрерывным способам: 1) эмульсионно-плюсовочному и 2) плюсовочному способу и применением загущенных р-ров красителей и в-в, повышающих набухание волокна и растворимость красителей (способ сезольван). Способ I. На эмульсионной мешалке при 800 об/мин. готовят эмульсию, содержащую 160 *г* эмульгатора (лумульсола S), 80 *г* уайт-спирита с т. кип. 120—180°, 240 *г* воды и 7 *г* муравьиной к-ты (90%). В полученную эмульсию типа «вода в масле», не останавливая работы мешалки, добавляют охлажд. р-р или суспензию красителя. Т плюсуют эмульсией, отжимают (до 35—37%-ного привеса), сушат и фиксируют краситель: а) 30-мин. обработкой Т в р-ре сульфата аммония (5%) и муравьиной к-ты (5%) при 100° или б) запариванием Т в течение 20 мин. при 133° (давл. 2 *ати*). Способ II. Краситель растворяют в водн. р-ре 40—100 *г/л* сезольвана NK (органич. р-рителя, способствующего набуханию волокна и растворимости красителя, смешивающегося с водой в любых отношениях) и загущают добавкой 100 *г/л* тексапрета С (акрилового сополимера). Т плюсуют этим р-ром при т-ре < 40°, сушат и фиксируют краситель аналогично способу I. Для полного удаления тексапрета С и поверхностно фиксированного красителя, запаренную Т промывают 30 мин. при 70—80° в р-ре 1 *г/л* моющего продукта (лизинтона Т) и 4% триэтаноламина. Для крашения Т из полиэфирных волокон готовят эмульсионную пасту, содержащую 80—150 *г/л* лумульсола и 10—60 *г/л* целлитонового красителя и уайт-спирит. Т плюсуют, сушат и фиксируют краситель по термозольному способу, пропуская Т 1—2 раза через фиксационную раму при т-ре 215—220° со скоростью 10 *м/мин*. Н. Абрамова

**34764. О непрерывном крашении тканей из целлюлозных волокон. Смит** (Expérience acquise dans la teinture à la continue des pièces de fibres cellulosiques. Smith Ch.), Ind. text., 1957, № 842, 67—71 (франц.)

Крашение тканей сернистыми и прямыми красителями проводят на установке, состоящей: из 2 или 3-вальной плюсовки с объемом ванны ~ 10 *л* (при ширине ткани 1,5 *м*), зрельника емкостью до 140 *м* ткани и проходного аппарата из 6—9 отделений. Для получения темных синих оттенков тионоловыми красителями рекомендован следующий процесс: плюсование, запаривание 30—60 сек. при 102—104°, промывка 10 сек. в холодной проточной воде, отжим, окисление в р-ре пербората Na (5 *г/л*) 15—30 сек. при 50°, отжим, кисловка (5 *г/л* лед. уксусной к-ты) при 40°, промывка теплой водой, сушка. Крашение тканей прямыми диазотировочными красителями проводят по следующему способу: плюсование р-ром красителя, запаривание 4—5 мин., промывка холодной проточной водой 15 сек, пропитка р-ром $NaNO_2$ (20—25 *г/л*) при 40° 15 сек, отжим, обработка в р-ре HCl (20 *г/л* к-ты уд. в. 1,2) при 40° 10—15 сек., отжим, промывка в холодной воде 1 мин., обработка проявителем (бетанафтол и др. 5—10 *г/л*) 30 сек. при 40°, промывка, легкая мыловка. Начало см. РЖХим, 1957, 58700. И. Козлов

**34765. Крашение целлюлозных и полиамидных волокон химическим способом с применением процноновых красителей. Тешанович** (Hemisko bojenje celuloznih i poliamidnih vlakana sa Procion bojama. Tešanović Gojko), Tekstilna ind., 1956, 4, № 9, 318—321 (сербо-хорв.)

На основе данных технич. информации фирмы ICI (Англия) обсуждаются свойства процноновых красителей и практич. условия проведения процесса крашения ими тканей. З. Бобырь

34766. **Крашение изделий из смесей волокон, не содержащих шерсти. Биггинс** (Das Färben von nichtwollhaltigen Fasermischungen. Biggins L.), SVF Fachrogan Textilveredlung, 1956, **11**, № 9, 497—502 (нем.)

Практические указания по крашению изделий, содержащих смеси хлопка, вискозных волокон или натурального шелка с ацетатным шелком или найлоном. См. РЖХим, 1957, 58715. З. Панфилова

34767. **Использование пектина из тамариндовых семян в текстильной промышленности. Часть III. Применение пектина в печати. Савур** (Utilization of tamarind seed «pectin» in textile industries — part III. Potentialities of pectin in printing. Savur G. R.), Indian Text. J., 1956, 66, № 785, 309—311 (англ.)

Пектин (П) из тамариндовых семян может быть использован в качестве загустителя в печати тканей кубовыми красителями, индигозолями и нафтолами. Для приготовления печатных паст из красителей, осаждающих гексозы и пентозы (входящие в состав П), рекомендуется применять смеси П с трагантной загусткой, которые более устойчивы к осаждению. Часть II см. РЖХим, 1957, 58728. Н. Абрамова

34768. **Пигменты для текстильных изделий. Джонс** (Pigments for textiles. Jones George F.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, **45**, № 9, P263—P271 (англ.)

Рассматриваются хим. состав и свойства неорганич. солей, неорганич. окислов, нерастворимых азокрасителей, кубовых красителей, металлсодержащих красителей и лаков красителей, используемых в качестве пигментов в текстильной пром-сти. З. Панфилова

34769. **Пигментный способ печати кубовыми красителями. Борн** (Das Küpenpigment-Druckverfahren. Born F.), Textil-Rundschau, 1956, **11**, № 10, 590—594 (нем.)

При печати кубовыми красителями по 2-фазному способу применяют загустители, коагулирующиеся содой (Meypro-Gum KNG) или бурой (Meypro-Gum CRG). Эти загустители используют в комбинации с обычными загустителями типа маисового или пшеничного крахмала. Указана производственная рецептура приготовления печатных красок и проявительных ванн. З. Панфилова

34770. **О повреждении целлюлозы при обработке в нейтральной среде системой формальдегидсульфоксилат Na — перекись водорода. Руснак, Борош** (Über die Schädigung von Zellulose durch die Behandlung mit dem neutralen System Natriumformaldehydsulfoxylat-Wasserstoffsuperoxyd. Rusznák István, Boros Olga), Dtsch. Textiltechn., 1957, **7**, № 9, 522—523 (нем.)

С помощью весового, йодометрич., электрометрич. и калориметрич. метода исследовано различие окислительного воздействия лудиголя (Л) (Na-соли метанитробензолсульфокислоты) и $H_2O_2$ на ронгалит (Р). Показано, что окисление Р $H_2O_2$ представляет собой быструю и сильно экзотермич. р-цию, сопровождаемую образованием бисульфатов и повреждением волокна в вытравной печати. Окислительное воздействие Л более мягкое и сопровождается образованием менее окисленных продуктов (сульфитов). Для предотвращения снижения прочности хлопка при применении нейтр. р-ра $H_2O_2$ для плюсования окрашенных тканей перед вытравной печатью рекомендовано введение $CaCO_3$ или $Pb(CH_3COO)_2$ в состав печатной краски. Эти соли нейтрализуют образующуюся $H_2SO_4$, а выпадающий осадок $CaSO_4$ или $PbSO_4$ улучшает белизну вытравляемого узора. И. Козлов

34771. **О полутоновом, идентографическом и растровом способах печати сетчатыми шаблонами. Франкен, Келлер** (Über Halbton-, Identographie- und Rasterverfahren im Filmdruck. Franken Albert, Keller Wilhelm), Melliand Textilber., 1954, 35, № 12, 1360—1362 (нем.)

Рассматриваются способы получения фоточувствительных пленок на сетчатых шаблонах с помощью спец. препаратов, содержащих поливиниловый спирт, полиэфирные смолы, стирол и другие продукты. Начало см. РЖХим, 1957, 5979. З. Панфилова

34772. **Получение плотной и мягкой на ощупь поверхности ткани при декатировании влажным паром. Беккер** (Pun i čvrst opip tkanine kod dekature s vlažnom parom. Becker Arno), Tekstil, 1957, **6**, № 2, 157—165 (сербо-хорв.)

Подробно рассмотрены конструктивные особенности оборудования и режим обработки тканей на новом типе декатировочного каландра фирмы Finishtex (ФРГ). З. Бобырь

34773. **Конденсация мочевиноформальдегидных смол на целлюлозных тканях. Лосс** (Die Kondensation von Harnstoff-Formaldehydkunstharz auf Cellulosegeweben. Loß Rudolf), Textil-Rundschau, 1957, **12**, № 9, 502—507 (нем.)

На основе опубликованных данных рассмотрено влияние отдельных факторов (катализаторов, т-ры, вида и соотношения ингредиентов) на течение р-ции конденсации, а также влияние смол на свойства отделанной ткани. О. Голосенко

34774. **Обработка смолами тканей и штапельного волокна. Пакшвер** (Obrada tkanina od celvlakna smolama. Paškver A. B.), Tekstil, 1956, **5**, № 11, 1005—1007 (сербо-хорв.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 32213. З. Бобырь

34775. **Придание невоспламеняемости текстильным материалам и целлюлозной массе. Пастухов П. Т.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 42, 43—46

На основе проведенных исследований рекомендуется хлопчатобумажную ткань 27—30 час. пропитать при 40—50° 1,5—2%-ным р-ром альгината Na (с 2—3 прожимами плюсовочными валами) и отжатый материал обработать в течение 24—48 час. 15%-ным водн. р-ром этилендиамина при 35—50°. Целлюлозные материалы, пропитанные указанным способом и промытые в воде, не воспламеняются в муфеле (при 350—500°) и в пламени спиртовой горелки. О. Голосенко

34776. **Изучение способов получения устойчивых складок на хлопчатобумажной одежде. Рид, Мадзено, Рейнхардт, Маркезич** (Studies on permanent creasing of cotton garments. Reid J. David, Mazzeno Laurence W., Jr, Reinhardt Robert M., Markezich Anthony R.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 3, 252—259 (англ.)

На основе исследовательской работы показано, что устойчивые плиссе и складки на хлопчатобумажной одежде могут быть получены обработкой материала смолами типа диметилолциклоэтиленмочевины с добавлением термопластичных акриловых смол. Хорошие результаты достигаются при нанесении на ткань $\geqslant 4\%$ смол от веса волокна и при проведении полимеризации во влажном состоянии. Фиксация смол достигается проглаживанием влажного пропитанного материала горячим утюгом. Эффект отделки весьма устойчив и выдерживает $>$ 12 стирок в мыльном р-ре при 50—60°. Н. Абрамова

34777. **Усовершенствование процессов подготовки крашения и печати хлопчатобумажных тканей. Сребров** (Подобряване процесите за подготовка на памучните тъкани за постигане на по-добро багрене и печатане. Сребров Б.), Лека промишленост, 1956, **5**, № 7, 34 (болг.)

Отмечается, что использование текстильных вспомогательных продуктов позволяет сократить длительность отдельных процессов и повысить качество продукции. З. Бобырь

**34778. Применение УФ-ламп (типа 360 В производства КНР) для быстрого контроля дефектов крашения.** Хуан Юань-хун. Жаньхуа, 1955, № 6, 234—238 (кит.)

Описан опыт применения флуоресцентного анализа для установления причин дефектного крашения. Указаны сведения о флуоресценции нафтолов ряда AS, кубовых и индигозолевых красителей, диазотолов, диазаминолов и некоторых основных красителей. В качестве источника облучения могут быть использованы УФ-лампы типа 360 В, изготовляемые в КНР. А. Зоннтаг

**34779. Новый способ хроматографии на бумаге дисперсных красителей.** Яноушек (Neue Methode für die Papierchromatographie von Dispersionsfarbstoffen. Janousek Jaroslav), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 8, 339—340 (нем.)

Для исследования однородности дисперсных красителей (ДК) способом хроматографии рекомендовано применение частично ацетилированной фильтровальной бумаги в качестве субстрата и монохлорбензола, в качестве р-рителя ДК. Метод дает возможность определить входящие в ДК компоненты и установить их колич. соотношение. Указаны условия проведения процесса ацетилирования бумаги и хроматографич. анализа ДК. И. Козлов

**34780. Химические и колористические способы идентифицирования текстильных волокон.** Миглевский (Prilog hemisko-korističkoj identifikaciji tekstilnih sirovina. Miglevski Vladimir), Tekstilna ind., 1956, 4, № 9, 313—317 (сербо-хорв.)

На основе литературных данных систематизированы способы качеств. анализа и распознавания природы различных видов натуральных и искусств. волокон (шерсти, шелка, хлопка, вискозы, найлона и др.). Составлены таблицы хим. и цветных р-ций волокон с различными хим. реактивами. Указаны способы предварительной очистки волокон от загрязнений, шлихты и красителей. З. Бобырь

**34781. Метод изучения деформации ткани при смятии.** Стил (A method for studying the deformation of fabrics in creasing. Steele Richard), Text. Res. J., 1957, 27, № 9, 695—700 (англ.)

Описан прибор и способ получения кривых нагрузка-деформация при смятии полосок ткани, согнутых в форму полого цилиндра. После расплющивания измеряется способность образца к восстановлению своей первоначальной цилиндрич. формы. Полученные кривые позволяют судить о жесткости, упругости, сминаемости и драпируемости ткани. О. Голосенко

**34782. Изучение структуры смешанных нитей, содержащих шерсть. Часть I. Статистические данные о беспорядочно смешанных нитях.** Коплан, Клейн (A study of blended woolen structures. Part 1. Statistics of the ideal random blended yarn. Coplan Myron J., Klein William G.), Text. Res. J., 1955, 25, № 9, 743—755 (англ.)

**34783. Статистический метод исследования цветных смесок в ровнице.** Коплан, Клейн (Statistical tests of colour blending in rovings. Coplan Myron J., Klein William G.), J. Text. Inst. Trans., 1956, 47, № 4, 232—234 (англ.)

---

**34784 П. Обработка волокон из органических сложных эфиров целлюлозы.** Доналдсон, Уайт (Treated cellulose organic acid ester fibers. Donaldson Raymond E., White Charles Cloyton) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США, 2743193, 24.04.56

Патентуется состав для замасливания волокон из органич. сложных эфиров целлюлозы (ацетатного шелка), главной частью которого является морфолиновая соль (I) фосфорной к-ты, неполностью этерифицированной лауриловым спиртом. Эта соль в отличие от солей, образуемых с другими аминами, представляет собой подвижную жидкость. Кроме I в состав замасливателя входят алифатич. спирт (II) и минер. масло (III). Указанный эфир при размешивании вводят в III, добавляют морфолин (IV) и, наконец, II. В качестве II могут быть применены олеиловый, лауриловый, циклогексиловый, стеариловый, цетиловый и другие спирты. Кол-ва исходных в-в: 10—40 *г* эфира фосфорной к-ты, 2—15 *г* IV, 5—15 *г* II и 40—70 *г* III. Указанный замасливатель придает волокнам хорошие антистатич. свойства, а в случае последующего шлихтования ацетатного шелка желатином или сополимером малеинового ангидрида и стирола содействует хорошей связности волокон и повышению устойчивости нитей к трению. В. В. Штуцер

**34785 П. Способ и аппаратура для прецизионного крашения, обеспечивающего равномерность окраски материала.** Рейнхольд, Шульце, Хейльман (Präzisionsfärbeverfahren zur Erzielung gleichmäßiger Farbnuancen und Vorrichtung dazu. Reinhold Max Erich, Schulze Christine, Heilmann Ernst). Пат. ГДР 10250, 17.08.55

Для обеспечения однотонного равномерного крашения большой партии материала сразу заготовляют рассчитанный на всю партию конц. р-р красителя, содержащий необходимые добавки. При крашении каждой отдельной части партии берут соответственный объем этого маточного р-ра и разбавляют требуемым кол-вом воды. Красильная аппаратура укомплектовывается термостатом, приборами для замера т-ры и давления, pH-метром, колориметром (для контроля красильной ванны), сосудом для приготовления красильной ванны с мешалкой и мерником для дозировки подаваемого маточного р-ра. Процесс крашения ведут при непрерывной циркуляции красильного р-ра через материал. З. Панфилова

**34786 П. Способ крашения продуктов полимеризации акрилонитрила.** Флейшхауэр (Verfahren zum Färben von Polymerisations-produkten des Acrylnitrils. Fleischhauer Richard) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 953062, 29.11.56

В доп. к основному пат. 950279, по которому для получения светопрочных красок на акрилонитрильных волокнах применяют крашение их медными комплексными соединениями O,O′-диоксимоноазокрасителей в присутствии солей $Cu^{2+}$ и восстановителя, найдена возможность использования O,O′-диоксимоноазокрасителей (содержащих одну сульфогруппу) в неметаллизированном виде, так как медные комплексные соединения этих красителей образуются в процессе проведения крашения акрилонитрильных волокон по этому способу. Пример. 10 *г* полиакрилнитрильного волокна обрабатывают при 60—70° в р-ре $CuSO_4$ (5—10% от веса волокна), добавляют 2—4% сернокислого гидроксиламина (доведенного добавлением щелочи до pH = 5—6) и водн. р-р 0,2—2% моноазокрасителя, полученного сочетанием 4-нитро-2-диазофенол-6-сульфокислоты с 2-нафтолом. Ванну медленно нагревают до 120°, красят волокно при указанной т-ре 1—1,5 часа, после чего промывают и мылуют. Получают глубокую окраску цвета бордо, отличающуюся высокой светопрочностью. Н. Абрамова

**34787 П. Крашение кубовыми красителями.** Марнон (Vat dyeing process. Marnon Donald E.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2742340, 17.04.56

Для предотвращения перевосстановления кубовых красителей в процессе высокотемпературного крашения рекомендуется вводить в красильную ванну добавку $NaNO_2$. Лучшие результаты достигаются при применении смеси из $NaNO_2$ и соли гидроксиламина, взятой в молярном соотношении от 1 : 2 до 4 : 1. При-

мер. Ткань пропитывают на плюсовке суспензией индантрен синего BFP — 100 *г/л*, отжимают и проявляют на агрегате Вильямса в восстановительном р-ре, содержащем в 1 *л* воды: NaOH 30 *г*, $Na_2S_2O_4$ 30 *г*, гидроксиламинсульфата 1,6 *г*, $NaNO_2$ 1,6 *г*, индантрен синего BFP 2,1—2,2 *г*. Т-ра проявления 90—95°. Редокс-потенциал р-ра составляет 1025 *мв*. Н. Абрамова

34788 П. **Эмульсии красителей, не содержащие полимеризующихся веществ, для крашения и набивки тканей и волокон** (Émulsions colorantes, sans composés polymérisables, pour la teinture et l'impression de tissus et fibres textiles) [S. A. I. C. A. (Soc. An. Italiana Colori Affini)]. Франц. пат. 1114275, 10.04.56

Для улучшения прокраса и равномерности крашения и печати тканей кубовыми и сернистыми красителями предложено применение этих красителей в форме эмульсий (Э). Э составляют из воды, жидких углеводородов, эмульгатора и красителя. Углеводороды могут быть алифатич., ароматич. ряда или смешанные, с т. кип. 60—200°; в качестве эмульгатора могут быть использованы не полимеризующиеся от т-ры хим. стойкие и легко вымываемые с ткани продукты поликонденсации окисей этилена, пропилена или бутилена со спиртами, алкилфенолами или жирными к-тами и другие продукты. Пример 1: 2 *кг* индантрен коричневого R замешивают с 3 *кг* эмульфора О (продукт поликонденсации окиси этилена с жирным спиртом), 0,25 *кг* некаля BX (Na-соль алкилнафталинсульфокислоты) и 84,75 *кг* воды; полученную суспензию эмульгируют при 1800—2400 об/мин в 10 *кг* уайтспирита с т. кип. 110—160°; хлопчатобумажную ткань плюсуют Э, сушат и проявляют в щел. восстановительном р-ре. Пример 2: 2 *кг* гидрон синего B (в пасте), 2 *кг* эмульфора О, 0,3 *кг* некаля А и 69,7 *кг* водн. р-ра, содержащего 8 *кг* $K_2CO_3$ и 8 *кг* ронгалита С, хорошо замешивают и эмульгируют с 10 *кг* смеси углеводородов жирного ряда (с т. кип. 110—200°); приготовленную краску употребляют в прямой печати. И. Козлов

34789 П. **Обработка окрашенного синтетического волокна из поливинилового спирта. Токумицу, Хирата** [Курасики рэйён кабусики кайся]. Японск. пат. 539, 29.01.55

Волокна из поливинилового спирта (типа винилона) содержат свободные гидроксильные группы только во внутренней некристаллич. части. С наличием этих групп связана сорбция прямых и нафтоловых красителей. При нагревании, сушке, смачивании или глажении ткани водородные связи гидроксильных групп внешнего слоя частично разрушаются, что влечет за собою перемещение красителя в наружный слой и нарушает равномерность окраски. Исходя из этого, авторы предлагают в процессе обработки создавать такие температурные условия, которые должны заранее ослабить или нарушить водородные связи гидроксильных групп внешнего слоя и тем предотвратить изменение окраски при стирке, сушке и глажении изделий. С этой целью окрашенные и высушенные изделия из поливинилового волокна обрабатывают в следующих условиях: 1) пропаривают при т-ре 110° и давл. 1,4 *ати* в течение 5—20 мин.; 2) прогревают при т-ре 150° под давл. 4,7 *ати*; 3) нагревают в водн. р-ре $Na_2SO_4$ (200—400 *г/л*) при 100—105° в течение 10—20 мин.; 4) нагревают в р-ре глицерина (глицерина 80—100 ч., воды 20—0 ч.) при 110—130° в течение 10—20 мин. В. Гужавин

34790 П. **Упрощение процесса обработки пряжи из синтетических волокон при изготовлении нитей типа «креп», «мусс» и им подобных. Буржа** (Perfectionnement aux traitments fils synthétiques pour la fabrication de fils «crêpe», fils «mousse», et similaires. Bourgeas Pierre). Франц. пат. 1116981, 15.05.56

При изготовлении „креповых" нитей типа «геланка» из полиамидных волокон процесс термообработки полуфабриката заменяют процессом крашения при т-ре > 100°. При этом отпадает надобность также в проведении спец. операции крашения готовой продукции в виде мотков. Нити из полиамидного волокна с круткой в 3000 об/мин. наматывают на перфорированные упругие манжеты и в этом виде красят при т-ре > 100°. При этом происходит усадка нитей и фиксация их крутки. Затем нити перематывают на бобины, раскручивают, дублируют и дают сдвоенной нити легкую общую крутку. При дублировании должны соединяться одна нить с зафиксированной правой и одна нить с зафиксированной левой круткой. Устройство упругих манжет для крашения пояснено рисунком. О. Славина

34791 П. **Загустка для печати по текстильным материалам** (Verdickungsmittel für den Textildruck) [Diamalt A.-G.]. Пат. ФРГ 954233, 13.12.56

В загустку из муки зерен рожкового дерева (или продуктов ее переработки), применяемую для печати кубовыми красителями по суспензионному (двухфазному) способу, предлагается вводить кислые соединения бора, в частности борную к-ту и ее смесь с к-тами. Такая добавка содействует коагуляции загустки при пропуске набитой ткани через поташно-ронгалитный восстановительный р-р. Пример: 100 *кг* муки из зерен рожкового дерева смешивают с водой, 0,5 *кг* борной к-ты и 1 *кг* щавелевой к-ты и разваривают до получения загустки, 2%-ной конц-ии. Ее применяют для печати кубовыми красителями по пигментному (суспензионному) способу. Н. Абрамова

34792 П. **Способ печатания тканей из силикатных волокон и приготовления печатных красок. О'Флахаван** (Verfahren zum Bedrucken von Gewebe aus kieselsäurehaltigen Fasern und Druckpaste hierfür. O'Flahavan James Michael) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. ФРГ 957835, 7.02.57

Для получения устойчивых к стирке и химчистке цветных узоров на тканях из стекловолокна их набивают водн. составом, содержащим: 1—10% крахмалопродукта (способного переходить в нерастворимое состояние при последующей обработке ткани водн. р-ром комплексного соединения вернеровского типа и альдегида, напр., глиоксаля), 0,5—2% водорастворимого производного целлюлозы (напр., карбоксиметилцеллюлозы, оксиэтилцеллюлозы, метилцеллюлозы), 15—35% сополимера бутадиена и акрилонитрила в форме 30—60%-ного латекса и р-р или суспензию органич. красителя в кол-ве, достаточном для получения окраски требуемой насыщенности. Напечатанную ткань сушат при т-ре < 150°, обрабатывают упомянутым р-ром альдегида и комплексного соединения, прогревают и промывают. Пример: смешивают (объемн. ч.) 540 водн. 7%-ного р-ра крахмала в форме Na-соли его нежелатинированного производного, содержащего карбоксильные и сульфогруппы, 360 2%-ного водн. р-ра карбоксиметилцеллюлозы и 100 сополимера бутадиена с акрилонитрилом в форме 40%-ного латекса; эту пасту смешивают с необходимым кол-вом суспензии пигментного, лакового или кубового красителя и используют в печати. Набитую ткань сушат при т-ре <150°, пропитывают 2—8%-ным р-ром альдегида (глиоксаля, параальдегида, $CH_2O$), содержащим 1—10% стеаратохромхлорида или другого комплексного соединения $Cr^{3+}$, в котором координационно связанные кислотные группы содержат > 6 атомов С. Затем ткань сушат, прогревают при повышенной т-ре и промывают в расправленном состоянии. Полученная печать вполне устойчива к химчистке и стирке. О. Славина

**34793 П. Способ получения окрашенных узоров на текстильных материалах из натуральных и искусственных волокон. Микаш** (Způsob barvení a vzorování textilních materiálů z přírodních a umělých vláken. Mikes Jan). Чехосл. пат. 85743, 15.08.56

Текстильный материал пропитывают светочувствительным составом, содержащим водн. р-р бихромата Na и кислотного протравного красителя, сушат и подвергают действию света через наложенный негатив. Проявление окраски происходит при стирке ткани в мыльном р-ре. Пример. Ткань из искусств. шелка пропитывают в ванне следующего состава: 2 *г* бихромата натрия, 1 *г* красителя новохромпрочнокрасного RR, 97 *г* воды. После сушки ткань инсолируют под негативом и затем промывают в мыльном р-ре.

В. Маркер

**34794 П. Способ получения цветных крепоновых эффектов на тканях из полиамидных волокон** (Procédé de production d'effets locaux de gonflement ou de retrait, colores, sur des tissus en superpolyamides) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1115710, 27.04.56

Способ отличается тем, что ткань печатают водн. пастой, содержащей 15—30% в-в (I), вызывающих набухание волокна, пигмент и связующие в-ва (II), не растворимые в воде. В качестве I применяют фенолы или их растворимые в воде производные; в качестве II — полимеры и сополимеры соединений, содержащих группировку $H_2C=C\langle$, в частности, акриловой к-ты, ее эфиров и нитрилов. Пример. Ткань из найлонового волокна набивают печатной краской, содержащей (в *г/кг*): 250 камеди аравийской (1 : 1), нейтрализованной, 150 II, 150 воды, 200 фенола и 250 бронзового порошка; набитую ткань выдерживают на воздухе 3—4 часа, промывают 30 мин. в холодной воде и сушат. При этом на ткани вокруг набивного узора образуется устойчивый к стирке эффект гофрировки. II готовят следующим образом: к р-ру 1,6 ч. α-оксиоктадекансульфоната Na в 55 ч. воды добавляют 0,2 ч. триэтаноламина, 0,1 ч. изооктилового спирта и 2,65 ч. акриловой к-ты (100%) сюда, при 20—25° и энергичном помешивании вносят смесь 42,24 ч. изобутилакрилата, 5,28 ч. α-фенилэтилакрилата и 5,2 ч. акрилонитрила; половину полученной эмульсии нагревают при 65° в атмосфере азота, быстро добавляют р-р 0,1 ч. персульфата K в 1 ч. воды, а затем в течение часа вторую половину эмульсии, к которой также добавлен р-р 0,1 ч. персульфата K в 1 ч. воды. Т-ра самопроизвольно поднимается до ~80° и ее поддерживают на этом уровне периодич. нагреванием. После введения мономеров полимеризацию ведут при 80—85° еще в течение $2^3/_4$ часа, затем сильным током азота удаляют следы оставшихся мономеров и охлаждают до 30°. Готовая эмульсия содержит 50—51% сухих в-в.

И. Фодиман

**34795 П. Получение декоративных эффектов на текстильных материалах с помощью водных уксуснокислых растворов смолообразного полиамина и гексагидро-1,3,5-триакрилил-S-триазина. Фирстейн, Либерман, Уикс, Юшка** (Textile decorating with compositions comprising an aqueous acetic acid solution of a resinous polyamine and hexahydro-1,3,5-triacrylyl-S-triazine. Fierstein Jean C., Lieberman Emanuel R., Wicks Zeno W., Jr, Yuska Henry) [Interchemical Corp.]. Пат. США 2744035, 1.05.56

Для получения декоративных эффектов на текстильный материал наносят посредством печати или плюсования цветной пигментный состав, содержащий пигмент, диспергированный в водн. уксуснокислом р-ре (pH <6) полиамина [содержащего >1,5% атомов N и представляющего собой продукт р-ции эпоксидной смолы, в которой чередуются алифатич. цепи и ароматич. ядра, связанные между собой через эфирный O, с алифатич. амином (напр., этилендиамином), обладающим по крайней мере двумя атомами N и активным H] и р-ре гексагидро-1,3,5-триакрилил-S-триазина (I), получаемого из акрилонитрила и $CH_2O$ и имеющего структурную ф-лу $N(COCH=CH_2)CH_2N(COCH=CH_2)CH_2N(COCH=CH_2)CH_2$ (циклическая), причем отношение кол-ва полиамина и полиакрилового соединения составляет от 1 : 1 до 10 : 1. В состав дисперсии может быть введен также р-р метилцеллюлозы. Набитый или окрашенный материал сушат и подвергают нагреванию. Пример приготовления плюсовочного состава: смешивают 1,80 ч. голубого фталоцианинового красителя, 5,93 ч. полиаминацетатной соли D (II), 2,07 ч. I, 0,90 ч. диизобутилфеноксиэтоксидиметилбензиламмонийхлорида (III), 0,17 ч. $CH_3COOH$ и 89,13 ч. воды. Хлопчатобумажную ткань плюсуют этим составом (70%-ный отжим), имеющим pH 4—5 и нагревают до 116° для сушки и фиксации смолы. Для повышения прочности к стирке и трению в состав дисперсии можно ввести 0,15 ч. р-ра метилцеллюлозы (с вязкостью 25 *спуаз*), 7,20 ч. латекса 50%-ного (из сополимера 60 ч. стирола и 40 ч. бутадиена) и 1,50 ч. *n*-изооктилфенилдекаполиэтиленгликоля (игепаля CA). Состав печатной краски: 1,40 ч. голубого фталоцианинового красителя, 1,85 ч. II, 1,10 ч. I, 1,0 ч. р-ра метилцеллюлозы (с вязкостью 4000 *спуаз*), 6,25 ч. латекса 50%-ного, 1,50 ч. игепаля CA, 0,70 ч. III, 0,05 ч. уксусной к-ты и 86,15 ч. воды.

О. Славина

**34796 П. Фотохимический способ многокрасочной печати текстильных изделий. Равич** (Photochemical multicolor printing of textile and the like. Ravich Leonard E.) [Brown-Allen Chemicals. Inc.] Пат. США 2756144, 24.07.56

Для получения контрастных и полутеневых узоров на тканях (и иных материалах) 1) на нее наносят водно-ацетоновый р-р, содержащий светочувствительную диазосоль (I), Na-соль сернокислого эфира лейкокубового красителя (II) и сенсибилизатор; 2) пропитанную влажную ткань облучают через шаблон или негатив для разложения I и фиксации II на инсолированных участках, 3) обрабатывают в щел. р-ре нафтола для образования азокрасителя на необлученных участках ткани; 4) промывают для удаления II с тех же участков ткани. В качестве сенсибилизатора II применяют водн. р-р урановых солей и сенсибилизирующих красителей. При использовании для сочетания β-нафтола (растворимого в водно-ацетоновой смеси) он может быть непосредственно введен в состав плюсовочного р-ра. В этом случае ткань после инсоляции проявляют во влажных парах $NH_4OH$. Пример. К 100 *мл* профильтрованного 8%-ного р-ра лейкоэфира тетраброминдиго в ацетоне прибавляют 2 *г* стойкой I *n*-нитро-*o*-анизидина, растворенной в 20 *мл* дистил. воды; затем добавляют 70 *мл* водн. р-ра, содержащего 20 *г* мочевины, 4 *г* тиомочевины и 1,5 *мл* сенсибилизирующего р-ра, а также р-р 1 *г* бетанафтола в 10 *мл* этилового спирта. Ткань пропитывают этим р-ром, накрывают шаблоном или негативом, инсолируют во влажном состоянии в лучах ртутной кварцевой лампы и фиксируют в горячих парах $NH_4OH$. После щел. промывки непрореагировавший II и разложившаяся I вымываются, и на ткани проявляется в синих, красных и фиолетовых тонах позитивное изображение негатива. Сенсибилизирующий р-р приготовляют растворением 1,35 *г* уксуснокислого урана, 1,2 *г* уранина, 2,21 *г* эозина, 1,72 *г* цианина и 1 *г* аэрозоля OS в 3,78 *л* воды.

С. Светов

**34797 П. Метод получения белых, полутеневых и цветных узоров на тканях из эфиров целлюлозы**

**Федеркиль, Мюллер** (Verfahren zur Herstellung von Weiß-, Halbton- oder Bunteffekten auf Geweben aus Celluloseestern oder -äthern. Federkiel Wilhelm, Müller Gottfried) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.). Пат. ФРГ 957834, 7.02.57

Ткань предварительно обрабатывают циклоалифатич. аминами, содержащими более трех атомов углерода, а также не менее одной нитрильной или эфирной группы; сушат, печатают пастами, содержащими неорганич. или органич. к-ты или их аммонийные соли или анионактивные соединения, запаривают и красят красителями, содержащими сульфамидные или сульфогруппы, а также (или) комплексносвязанный металл. Вместо свободных аминов могут быть применены также их альдегидбисульфитные соединения или их соли. Пример 1. 100 *г* ткани из ацетатного шелка обрабатывают 30 мин. при 80° в 2 *л* воды, содержащей 4 *г* формальдегидбисульфитного соединения продукта взаимодействия 4,4′-диаминодициклогексилметана с акрилонитрилом. После сушки ткань печатают составом, содержащим в 1 *кг* пасты: 200 *г* бутилнафталинсульфокислого Na, 350 *г* британгома и 450 *г* воды. Ткань сушат, запаривают 15 мин. и красят 30 мин. при 75—80° в ванне, содержащей в 2 *л* воды 2 *г* 1-амино-4(*м*-цианфенил)-аминоантрахинон-2-сульфокислоты и 2 *г* конц. $H_2SO_4$. При этом на темно-синем фоне образуется полутеневой узор. При замене бутилнафталинсульфокислого Na равным кол-вом монобензилнафталинсульфокислого Na получают на том же фоне белый резервный узор. Пример 2. 100 *г* ткани из ацетатного шелка обрабатывают при 75—80° в течение 20 мин. в эмульсии 2 *г* нитрила N-(спироциклогексилэтиленимино)-пропионовой к-ты в 2 *л* воды. Сушат и печатают пастой, содержащей (в *г/кг*): 50 азокрасителя из 1-амино-4-нафталинсульфокислоты и β-нафтола, 50 монобензилнафталинсульфокислого Na, 10 уксусной к-ты (30%), 400 британгома и 490 воды. Затем ткань запаривают и красят как в примере 1. При этом получают красный узор на темно-синем фоне. С. Зеликман

**34798 П. Получение цветных резервов по окраскам, получаемым окислительным способом. Бендер** (Procédé d'obtention de réserves colorées sous colorants d'oxydation. Binder Maurice) [Cie Française des Matieres Colorantes]. Франц. пат. 1126497, 23.11.56

Способ получения резервных расцветок нерастворимыми азокрасителями по черно-анилиновому крашению отличается тем, что в состав печатной краски вводят диазоаминосоединение, нафтол, NaOH и металлич. соль галоидозамещенной алифатич. к-ты (монохлоруксусной, монобромуксусной, хлорпропионовой). Присутствие последней обеспечивает возможность проявления азокрасителя вместе с черно-анилиновым фоном в нейтр. зрельнике и препятствует нежелательному изменению оттенка расцветки под влиянием компонентов черно-анилинового плюса. Предложенный способ может быть также использован для расцветки черно-анилиновой печати или окрасок, получаемых из парафенилендиамина, бензидина, хризоидина и иных ароматич. аминов по окислительному способу. Пример. Хлопчатобумажную ткань плюсуют р-ром, содержащим (в *кг/г*) 90 анилиновой соли, 50 $K_4Fe(CN)_6$, 30 $NaClO_3$, 830 воды; сушат при т-ре $<50°$ и набивают пастой, содержащей 70 *г* красителя нейтроген алого RVA, 80 *мл* р-ра NaOH (уд. в. 1,36), 70 *мл* спирта, 195 *мл* воды (100°), 500 *г* загустки, 25 *г* ZnO и 60 *г* $ClCH_2COOH$. Ткань сушат, пропускают через нейтр. зрельник (3—7 мин.), обрабатывают 1—2 мин. в р-ре $Na_2Cr_2O_7$ (2 *г/л*), промывают, мылуют и сушат. О. Голосенко

**34799 П. Применение декстранов для аппретирования текстильных материалов. Новак, Хог, Хомер** (Colloidal dispersion of dextran for finishing textiles. Novak Leo J., Hogue Walter S., Homer Howard J.) [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. США 2756160, 24.07.56

Для шлихтования пряжи, отделки тканей, подкрахмаливания белья предложено применение декстранов (высокомолекулярных полисахаридов, в которых ангидроглюкопиранозные остатки соединены преимущественно за счет α-1,6 глюкозидных связей). В отличие от крахмалов они легко растворяются или диспергируются в холодной воде, не требуя разварки. Пример. Выстиранное белье подкрахмаливают в 20%-ном водн. р-ре гидролизованного декстрана (мол. в. 100 000), отжимают и гладят горячим утюгом. Пропитанные декстрином части белья приобретают необходимую жесткость и приятный блеск. С. Светов

**34800 П. Способ отделки окрашенных смешанных тканей. Рюменс, Федеркиль** (Verfahren zum Veredeln von gefärbten Mischgeweben. Rümens Wilhelm, Federkiel Wilhelm) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 954325, 13.12.56

Отделку окрашенных тканей, содержащих полиамидные или полиуретановые волокна в смеси с волокнами из природной или регенерированной целлюлозы, производят путем обработки указанных тканей р-рами предконденсатов искусств. смол типа аминопластов в присутствии нитратов, являющихся катализаторами процесса конденсации. Для предотвращения отрицательного влияния процесса отделки на оттенок красителей к указанным р-рам предлагается добавлять амины или аминонитрилы. Пример. 120 ч. диметилолмочевины растворяют в 800 ч. воды, добавляют 5 ч. 4,4′-диаминодициклогексилметана в форме эмульсии, доводят объем водой до 1000 ч. и в заключение вводят 4 ч. $NH_4NO_3$. Ткань, содержащую полиамидные волокна и волокна из регенерированной целлюлозы, окрашивают 1,4-ди-(метиламино)-антрахиноном, после чего пропитывают указанным р-ром, отжимают, сушат при 60° и подвергают короткой термообработке при 125°. Н. Абрамова

**34801 П. Обработка текстильных материалов четвертичными аммониевыми соединениями. Пингри, Стивенс** (Treatment of textile materials with quaternary ammonium compounds. Pingree Raymond A., Stevens Chester U.) [Crown Chemical Corp.]. Пат. США 2750306, 12.06.56

Способ обработки текстильных материалов (ТМ) для придания им устойчивых к стирке и химчистке водоотталкивающих свойств, состоящий в пропитке ТМ водн. дисперсией четвертичного аммониевого соединения (I), отжиме, сушке и термич. прогреве (при 150° в течение $\sim$2 мин. или при 230° в течение $\sim$30 сек.), отличается тем, что I получают взаимодействием при 60—75° 1 моля хлорметильного производного амида к-ты ф-лы $RCONHCH_2Cl$ (R — насыщ. алифатич. углеводородный остаток с 9—21 атомом С), напр. хлорметилстеарамида, с $\sim$0,5—1,5 молями алкилнитрила (с 10—22 атомами С в цепи), напр. стеаронитрила или октадеканнитрила, последующей обработкой промежуточного продукта $\sim$0,5—1,5 молями $CH_2O$ и $\sim$0,5—1,5 молями HCl (газа) в присутствии летучего органич. р-рителя при 60—75° и переводом продукта р-ции, освобожденного от большей части р-рителя в четвертичное соединение посредством его взаимодействия при 50—75° с 0,5—1,5 молями пиридина или С-алкилпиридина, содержащего $\leqslant 3$ атомов С в алкильном остатке. Для предотвращения преждевременного разложения I к нему может быть добавлена соль сильного основания и сла-

бой к-ты. П р и м е р. 313 *г* метилолстеарамида эмульгируют в 600 *г* бензола и при сильном помешивании и т-ре 40—60° медленно барботируют 40 *г* HCl (газа); размешивают смесь еще 10 мин., прибавляют 265 *г* октадеканнитрила (стеаронитрила), повышают т-ру до 65—70°, размешивают 1 час, прибавляют 34 *г* 95%-ного параформальдегида, медленно барботируют 36 *г* HCl (газ) при т-ре 65—75°; размешивают 30 мин. и снижают т-ру до 50°. После отгонки под неполным вакуумом ~500 *г* бензола к остатку медленно прибавляют 95 *г* пиридина при 65—70° и размешивают еще 30 мин. Полученный продукт при охлаждении до ~20° образует твердую однородную пасту со слабым запахом пиридина. Для обработки ткани 40 *г* полученного продукта диспергируют в 200 *мл* воды при 65° и добавляют 155 *мл* холодной воды и 5 *г* $CH_3COONa$. Хлопчатобумажный поплин замачивают этим р-ром, отжимают, сушат при 110° и прогревают 90 сек. при 155—160°. Затем ткань обрабатывают несколько секунд при 40° в водн. 0,1%-ном р-ре соды с добавкой 0,1% Na-лаурилсульфата (для нейтр. остатков к-ты и удаления водорастворимых продуктов разложения), тщательно промывают теплой водой и сушат при 110—120°.

О. Славина

**34802 П. Матирование волокон и тканей из полиамидов. П е л ь ц, Х а р б е к** (Verfahren zum Mattieren von Fasern und Textilien aus Polyamid. P e l z W a l t e r, H a r b e c k F r i e d a) [VEB Filmfabrik AGFA Wolfen]. Пат. ФРГ 966369, 1.08.57

Метод матирования волокон и тканей из полиамидов, основанный на обработке их к-тами, характеризуется тем, что в качестве реагента используется р-р, содержащий бихромат калия и серную к-ту. П р и м е р. 1. Для матирования тканей применяют р-р, в 1 *л* которого содержится 117 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 75 *г* $K_2Cr_2O_7$. Ткань обрабатывают в этом р-ре при 20—25° в течение 10 мин., дважды промывают в проточной воде (по 10 мин.), нейтрализуют в 5%-ном р-ре $Na_2CO_3$ (5—6 мин.) и затем хорошо прополаскивают (10 мин.). 2. Указанное в примере 1 кол-во $H_2SO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ содержится в 800 *мл* р-ра. Остальные условия обработки не изменяются. Волокна, обработанные по этому способу, не теряют механич. прочности и белизны и значительно лучше перерабатываются в прядении вследствие образования шероховатой поверхности.

С. Зеликман

**34803 П. Обработка изделий из волокон с целью придания им огнестойкости, водонепроницаемости и антисептических свойств. Х и г а с и, Т о н а м и** [Тюс сэнъи кабусики кайся]. Японск. пат. 8896, 6.12.55

Изделия обрабатывают в ванне, содержащей водн. р-р пентахлорфенолята натрия, начальные конденсаты мочевины или меламина с формальдегидом, эмульсию их совместных конденсатов с амидами высших жирных к-т и водн. р-р поливинилового спирта или карбоксиметилцеллюлозы; после этого изделия отжимают, обрабатывают в водн. р-ре вторичного фосфата аммония и пиробориокислого натрия. П р и м е р. Пряжу, ткань или изделия из нее (пожарные рукава, паруса) пропитывают в ванне из 3 ч. пентахлорфенолята натрия, 18 ч. эмульсии (50%-ной) начального конденсата мочевины с формальдегидом и его совместного конденсата с амидом метилолстеариновой к-ты и 1 ч. карбоксиметилцеллюлозы в 100 ч. воды. Отжатые изделия обрабатывают во второй ванне, содержащей 10 ч. вторичного фосфата аммония и 3 ч. пиробориокислого натрия, снова отжимают, сушат при 80° и прогревают 10 мин. при 130°.

В. Гужавин

**34804 П. Способ нанесения покрытий на ткань. А р ц т** (Process for coating fabrics. A r t z t W i l l i a m W a l t e r) [Dualoy, Inc.]. Пат. США 2739919, 27.03.56

Патентуется способ нанесения водонепроницаемых, эластичных покрытий на очень разреженные ткани, сетку или трикотажное полотно. В качестве покрытия используют маловязкие виниловые смолы в жидком состоянии. Их предварительно наносят на поверхность гладкой несущей ленты, отверждают посредством нагревания, затем на виниловую пленку наносят термореактивный жидкий клеящий состав и прижимают к нему обрабатываемую ткань. Дублированный материал пропускают через нагревательное устройство для связывания ткани с пленкой, после чего несущую ленту отделяют от пленки, приклеевшейся к материалу. В качестве несущей ленты может быть использовано гладкое бумажное полотно, покрытое слоем глинистого материала, препятствующим прочному соединению бумаги с винилитовой пленкой. Если на несущую ленту предварительно нанести печатный рисунок с помощью пигментных красителей, имеющих малое сродство к бумаге, то этот рисунок окажется переведенным на покрытие обрабатываемой ткани. Дана схема оборудования, необходимого для осуществления способа.

Б. Брейтман

**34805 П. Способ образования на ткани рисунков с лощеной поверхностью. Р а с с е л л, А л л е н** (Method of making glazed pattern fabric. R u s s e l l W i l l i a m W., A l l e n H e r m a n C.) [Sayles Finiching Plants, Inc.]. Пат. США 2733998, 7.02.56

Для получения на ткани (Т) рисунков с лощеной поверхностью, устойчивых к стирке, хим. чистке и другим воздействиям, лощеный материал обрабатывают формальдегидом или карбамидными смолами для закрепления блеска, печатают защитным составом, образующим при нагревании смолу, и затем обрабатывают р-ром щелочи для снятия эффекта лощения с участков Т, не набитых смолой. П р и м е р. Отбеленную хлопчатобумажную Т пропитывают водн. р-ром NaOH (уд. в. 1,30), отжимают до 100% содержания р-ра и оставляют в ненатянутом состоянии лежать на 10 мин. Затем Т хорошо промывают, сушат на раме до остаточной влажности 10—15% и пропускают 3 раза через фрикционный каландр при т-ре металлич. вала 175° и общем давл. 40 *т*. После каландрирования Т 2 мин. нагревают в камере при 175°, пропитывают на плюсовке р-ром, содержащим 12% формальдегидмочевинной смолы (низкого мол. веса), 5% мягчителя и 0,1% изопропиламиногидрохлорида (катализатор). Пропитанную Т (отжим 50%) сушат на раме и подвергают термообработке при 175° для затвердения смолы. После этого печатают составом, содержащим (в *г/кг*): 150 воды, 80%-ного р-ра меламинформальдегидного конденсата, 650 метилового эфира целлюлозы (5%-ного водн. р-ра), 10 катализатора — 30%-ного р-ра изопропиламиногидрохлорида, 150 мягчителя и 40 воды. Напечатанную Т сушат, прогревают 2 мин. при 175°, смачивают водой, отжимают, пропитывают р-ром NaOH (уд. в. 1,30), оставляют лежать в свободном состоянии на 25 мин., тщательно промывают горячей, затем холодной водой и сушат.

Н. Абрамова

---

**См. также:** Материалы майского Пленума ЦК КПСС 31307, 31308. Ацетилирование хлопковой пряжи 34573. Строение кератина 34849. Строение шелка 34930. Аппретирование и пропитка тканей 33439, 34556. Нетканные изделия 34591. Техника безопасности 32989, 32990.

## КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

*Редактор О. В. Матвеева*

34806. **Вклад китайских ученых в химию кожевенной промышленности. Тао Янь-цяо,** Хуасюэ шицзе, 1957, № 1, 1—4 (кит.)

34807. **Коллаген и растворимые компоненты шкуры. Боуз, Эллиотт, Мосс** (Collagen and the more soluble constituents of skin. Bowes J. H., Elliott R. G., Moss J. A.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1957, **41,** № 7, 249—266 (англ.)

Доклад на годичном собрании Об-ва химиков кожевенной пром-сти, Лидс, 1955 г. Рассмотрены некоторые исследования состава коллагена шкуры и белков, экстрагируемых из шкуры разб. к-тами и щелочами, выполненные за предшествующие 5 лет в лаборатории Британской исследовательской ассоциации кожевенной пром-сти (см. РЖХим, 1954, 41322 и 1956, Бх 8478). Подробно описана методика исследования, приведены и обсуждены результаты. Г. Эпштейн

34808. **Изучение активных групп коллагена. II. Влияние активных групп на связывание некоторых альдегидов. Бос, Джозеф** (Studies on the reactive groups of collagen. II. Effect of the reactive groups on the fixation of certain aldehydes. Bose S. M., Joseph K. Thomas), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, **52,** № 4, 200—207 (англ.)

Изучалось специфич. влияние различных активных групп коллагена на связывание формальдегида, акролеина и кротонового альдегина. Для опытов применяли неизмененный, дезаминированный, дезамидированный, метилированный, ацетилированный, бензоилированный и обработанный гипобромитом Na коллаген. Для изучения влияния пептидной связи на фиксирование альдегидов применяли полиамид «Ultramid 6 A», содержащий пептидные связи и не имеющий ионизирующихся групп. В кислой и нейтр. среде (опыты проводили при pH 5,1; 7,0 и 10,1) с альдегидами реагируют свободные амино- и амидогруппы; в щел. среде — группы гуанидина. В нейтр. и щел. среде гидроксильные группы также взаимодействуют с альдегидами. Пептидная связь и карбоксильные группы в первичную р-цию с альдегидами не вступают. З. Лебедева

34809. **Обработка шкур в мясной промышленности США. Любовский Г.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 59—60

34810. **Влияние сушки замораживанием на растворимые белки бычьей шкуры. Купер** (The effect of freeze-drying on the soluble proteins of bovine hide. Cooper D. R.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1957, **41,** № 11, 387—394 (англ.)

Изучение влияния метода сушки на обводнение бычьей шкуры показало, что сушка замораживанием, которая должна вызывать наименьшую денатурацию белков, снижает растворимость некоторых неколлагеновых компонентов, входящих в состав основного в-ва шкуры. Результатом этого является неполное последующее обводнение шкуры, высушенной замораживанием. О. М.

34811. **Применение ультразвуковых колебаний при дублении кож. Влиммерен** (Ultrasonische trillingen en hun toepassing in de looierij. Vlimmeren P. J. van), Nederl. lederind., 1957, **68,** № 14, 223—225; № 15, 238—240; № 16, 253—255; № 17, 269—270 (гол.)

Обзор. Библ. 18 назв. О. М.

34812. **Химические основы растительного дубления. Шиндлер** (Chemische Grundlagen der pflanzlichen Gerbung. Schindler K.), Chem. Rundschau, 1957, **10,** № 20, 461—464 (нем.)

Изложены основные сведения о структуре белков, хим. составе и мол. структуре коллагена, образовании поперечных мостиков между полипептидными цепями, химии растительных дубильных в-в, а также о механизме дубления. А. Пекшвер

34813. **О взаимодействии дубящих солей с желатиной. Сообщение 5. Влияние маскирующих добавок на взаимодействие растворов сульфата хрома и железа с желатиновыми студнями. Арбузов Г. А., Старосельский П. И., Кузнецова З. И.,** Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 9, 3—9

Изучалось взаимодействие желатиновых студней (ЖС) с р-рами $Cr_2(SO_4)_3$ (I) и $Fe_2(SO_4)_3$ (II) с добавлением маскирующих солей (МС): к I — сульфата Na, формиата Na, оксалата K; к II — ацетата Na, лактата Na (методика — см. Сообщение IV, РЖХим, 1957, 29157). Указанные добавки к I (кроме фталата Na) уменьшают молекулярное скрепление белковых частиц дубящими комплексами, что объясняется меньшей возможностью олификации последних вследствие внедрения маскирующих анионов в их внутреннюю сферу. Скрепление тем слабее, чем больше добавлено МС и чем больше координационное сродство аниона МС. При полном насыщении внутренней сферы оксалат-ионами дубящая способность почти полностью исчезает. Добавка фталата Na, наоборот, сильно повышает способность Cr-комплексов скреплять частицы ЖС; в этом случае образуются крупные комплексы с неполным насыщением координационной способности Cr. Добавки МС к II снижают способность Fe-комплексов скреплять белковые частицы ЖС, следовательно применение МС не может разрешить проблему дубления солями Fe. Г. Эпштейн

34814. **Дубление кожи для верха обуви солями железа. Гуан Юй-цюань,** Хуасюэ шидзе, 1956, № 3, 125—128; № 4, 192—197 (кит.)

34815. **Замена бихромата калия отработанными растворами парфюмерной промышленности при обработке кожи для верха обуви. Ма Се-фан,** Хуасюэ шицзе, 1955, № 6, 290—291 (кит.)

34816. **Дубление подошвенных кож в среде органического растворителя. Кримен** (Sole leather tanning in a solvent system. Kremen Seymour S.), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1955, **50,** № 4, 204—209 (англ.)

Обсуждается вопрос о целесообразности применения дубления подошвенных кож растительными таннидами в среде органич. р-рителя. Основные преимущества этого метода: значительное ускорение процесса дубления, сокращение расхода растительных таннидов и возможность замены вымываемых таннидов синтетич. смолами, уменьшение расхода рабочей силы и др. Кожа может быть получена с уд. в. 0,7. И. Этингоф

34817. **Жировое дубление кожи. Тяо Янь-цяо,** Чжунго цингун-е, 1957, № 14, 25 (кит.)

34818. **Минеральные пигменты для кожевенных покрывных красок. Зайдес А. Л., Метлицкая Р. А.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30,** № 11, 1633—1641

Изучен хим. состав, структура (рентгеновским и электронномикроскопич. методами), кроющая способность и цвет различных минер. пигментов (железоокисные пигменты, свинцовый крон, двуокись титана), применяемых для кожевенных покрывных красок. Основные различия в поведении этих пигментов в покрывных пленках на коже связаны с формой, однородностью и размером частиц. Эти различия могут быть выявлены с помощью электронного микроскопа. Хим. и рентгенографич. методы непригодны для этих целей. О. М.

**34819. Отделка кож с шлифованным лицевым слоем.** **Эйтель** (Die Zurichtung von geschliffenen Ledern. Eitel K.), Leder, 1957, 8, № 11, 265—268; 269—272, 273—274 (нем.)

Ввиду недостатка кожи применяют верхние кожтовары с дефектным лицевым слоем, ранее не употреблявшиеся. Разработаны рецепты покрывных красок, способных исправить дефекты лицевого слоя кожи. Покрывная краска должна состоять из: 1) пигмента, 2) неполимеризованного связующего материала для водн. покрывных красок, 3) полимеризованного связующего, 4) пластификатора и 5) вспомогательных в-в для получения спец. эффектов, В Европе применяют водн. казеиновые краски. Подробно обсуждается каждое из применяемых в-в, процесс пленкообразования, порядок нанесения пленки на кожу, различные способы отделки. Д. Горин

**34820. Цветные пятна на шкурах и кожах, образующиеся под влиянием микроорганизмов.** **Мартен** (Formation de taches colorées sur cuirs et peaux par des micro-organismes. Martin H.), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1956, 18, № 8, 175—194 (франц.)

Установлено, что причиной появления на шкурах, голье или продубленных кожах цветных пятен является жизнедеятельность микроорганизмов. Их вредное для кожи действие проявляется только при наличии благоприятной для развития среды: наличия питательных в-в (сахаров, продуктов распада белков и т. п.), соответствующей т-ры и влажности, pH среды, присутствия некоторых минер. солей и пр. Значительное кол-во минер. солей в пятнах также вызвано жизнедеятельностью микроорганизмов. Цветные пятна на коже и голье были воспроизведены искусств. путем при помощи чистых культур простейших дермомикотич. грибков из породы дрожжей и плесеней, что доказало природу происхождения этих пятен. Во избежание возникновения таких пятен рекомендуется не употреблять очень старых производственных р-ров, а также применять фунгициды. З. Лебедева

**34821. О химическом контроле при хромовом дублении.** **Ма Се-фан**, Хуасюэ шицзе, 1956, № 6, 291—294; № 7, 339, 340—342 (кит.)

**34822. Определение содержания окиси хрома и основности хромовых дубящих соединений.** **Вос** (De bepaling van het chroomgehalte en de basiciteit van chroomlooivochten. Vos A.), Nederl. lederind., 1957, 68, № 3, 45—47; № 4, 63—65; № 5, 79—81 (гол.)

**34823. Колориметрический метод количественного определения формальдегида, связанного с коллагеном.** **Бос, Джозеф, Дас** (Colorimetric methods for the quantitative estimation of formaldehyde fixed in collagen. Bose S. M., Joseph K. Thomas, Das B. M.), Tanner, 1956, 11, № 3, 23; № 4, 16—20 (англ.)

Предложенный метод дает точные результаты даже в присутствии продуктов гидролитич. разложения коллагена и при очень низких конц-иях $CH_2O$ (I). Реактивом служит прозрачный 10%-ный р-р хромотроповой к-ты в дистил. воде. При хранении в темной бутылке в холодильнике он пригоден в течение 2—3 дней. Методика анализа: соединение коллагена с I (напр., продубленную I кожу) гидролизируют 12 н. $H_2SO_4$ (на 1 *г* сухого коллагена берут 25 *мл* к-ты) в стеклянной аппаратуре с обратным холодильником при 100° 1 час. Промыв холодильник сверху дистил. водой, гидролизат разбавляют так, чтобы в 1 *мл* его содержалось от 0,01 до 0,10 *мг* I. В мерную колбу на 50 *мл* вносят 1 *мл* гидролизата, добавляют 0,5 *мл* р-ра хромотроповой к-ты и при помешивании добавляют 5 *мл* конц. $H_2SO_4$. Колбочку выдерживают 30 мин. в кипящей водн. бане, охлаждают и определяют интенсивность окраски фотоэлектрич. колориметром с зеленым светофильтром № 54. Показания глухого опыта вычитают из показаний опытного р-ра. По калибровочной кривой, полученной при помощи 10 стандартных р-ров I (с конц-ией 0,01—0,10 *мг/мл*), находят содержание I в 1 *мл* разб. гидролизата. З. Лебедева

**34824. Испытание адгезии покрывной пленки к коже.** **Вели, Галлагер, Неэр** (Leather-finish-adhesion test. Vely Victor G., Gallgher Nicholas D., Neher Maynard B.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, **52**, № 11, 622—630. Discuss., 630—633 (англ.)

Применявшиеся ранее в качестве клея при указанных испытаниях фенольные смолы пригодны не для всех видов верхних кож. Испытано несколько новых смол, из которых наиболее пригодными оказались термореактивные смеси полиамидов и сополимеры винилхлорида. Эти смолы применимы для контроля процессов отделки, так как продолжительность испытания очень мала. Отверждающиеся на холоду связующие (напр., эпоксидные смолы) применимы для исследовательских работ, так как при этом результаты испытания не зависят от т-ры. О. М.

**34825. Исследование свойств овечьих шкурок, применяемых для имитации меха нутрии.** **Ника, Бэлуцел, Дермендҗи, Пося, Трифан, Сесерман, Бэникэ, Смоляк, Негря** (Cercetări adupra însuşirilor pieilor ovine folosite pentru producerea nutrietului. Nica Th., Băluţel I., Dermengi B., Posea Gh., Trifan R., Seserman O., Bănică M., Smoleac A., Negrea L.), Anuarul. lucrăr. ştiinţ. Inst. agron., 1957, 335—349 (рум.; рез. русск., франц.)

Изучены свойства шкурок взрослых ягнят с тонкой или полутонкой шерстью (18—34 μ), после обработки которых путем дубления, расчесывания, стрижки, крашения и глажения получают имитацию меха нутрии («нутриет»). Исследованы 80 смушек улучшенной породы овец «спанка» с целью повышения качества сырья для получения высокосортного «нутриета». Ягнят забивают в возрасте $5^1/_2$—$6^1/_2$ месяцев при живом весе не менее 26 *кг*, при хорошей или вышесредней упитанности. Показано, что выращивание и отбор овец, без ущерба для выработки шерсти, мяса и молока, необходимо вести, исходя из следующих уточненных средних качеств. показателей: толщина волоса 18—26 μ; густота шерсти 4000—5600 волокон на *см*²; равномерность и упругость шерсти и кожи, а также шелковистость и блеск волоса — хорошие; прочность волоса — 9,36 ± 0,16 *г*; удлинение 36,8 ± ± 0,8%; толщина дермы 2,32 *мм*; живой вес ягнят 28,2 *кг*; выход мяса 48%; вес сырой кожи 3,9 *кг*; площадь сырой кожи 70 *дм*². Сортировка изученных шкурок овец улучшенной породы спанка после обработки выявила 57,5% шкурок I сорта, 37,5% II сорта, 3,8% III сорта и 1,2% брака. Г. Маркус

**34826. Исследования в области окислительного крашения меха.** **Бруггер, Париш** (Szőrmék oxidációs színezésével kapcsolatos vizsgálatok. Brugger Frigyes, Paris Laszlo), Bőr- és cipőtechnika, 1957, 7, № 2, 39—41 (венг.; рез. русск., нем.)

О глубине окисления образующего краситель в-ва (I) (*п*-фенилендиамин, фенол) судили по кол-ву образующегося нерастворимого осадка. В отсутствие солей Cr глубина окисления зависит от т-ры, даже избыток $H_2O_2$ (II) равный 6 *г-экв* II на моль I, окисляет только ~ 25—50% I, аммиак увеличивает окисление. В присутствии солей Cr (не менее 0,05 *г-экв* на моль I) изменения т-ры от 30 до 60° практически не влияют на окисление, максимум которого достигается при действии 3 *г-экв* окислителей на моль I. При избытке II валентность Cr не имеет значения (избыток II

4—5 *г-экв* на моль I уменьшает окисление); аммиак увеличивает дисперсность осадка. Г. Юдкович

34827. **Поправка к статье: Чацкий П. И. «Взаимодействие полупродуктов и окислителей при крашении меха»**,— Легкая пром-сть, 1957, № 3, 57

См. РЖХим, 1957, 70586.

34828. **Структурная химия дубящих соединений хрома. Конов** (Kromgarvningen i den geometriska kemins belysning. Konow R. von), Tekn. fören. Finland förhandl., 1955, **75**, № 8, 161—167 (шведск.)

34829. **Новое корьевое сырье для растительного дубления. II. Кора *Pithecolobium dulce*. Варма, Матью, Дас** (New barks for E. I. tannage. II. *Pithecolobium dulce*. Varma M. K. Udaya, Mathew E. C., Das B. M.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1956, **3**, № 1, 7—12 (англ.)

Изучена возможность применения коры индусского дерева *Pithecolobium dulce* (I), содержащей в среднем ~25% таннидов, для дубления жестких кож. При применении одной I получается хорошая, но темная кожа. Применение смеси I с миробаланом (4:1 по таннидам) улучшает цвет и другие органолептич. характеристики кожи. Лучшие результаты получаются при дублении смесью I с корой коннам (1:1 по таннидам). Кривая потенциометрич. титрования экстракта из I сходна с кривой ивового экстракта, хотя первая более полога, так как экстракт из I содержит много солей слабых к-т и имеет сравнительно бо́льшую буферную емкость. Кора I может заменять ивовую кору в дубильных смесях. З. Лебедева

34830. **Синтетические дубители. Мороп** (Synthetic tanning agents. Moroi Mitio), Кагаку-но рёйки, J. Japan Chem., 1957, **11**, № 8, 594—601 (японск.)

Обзор. Библ. 27 назв. О. М.

34831. **Дубление смолами из дициандиамида. Ваго, Виднер** (Mügyantacserzések diciandiamiddal. Vago György, Wiedner Laszlo), Bőr- és cipőtechn., 1957, **7**, № 3, 53—57 (венг.; рез. русск., нем.)

Получен синтетич. дубитель «пластан» — продукт конденсации дициандиамида с формальдегидом, растворимый в воде и содержащий ~44% сухих в-в и ~1,6% золы. При щел. катализаторе (К) продукт конденсации при хранении застудневает, при р-ции с эквивалентным кол-вом гексаметилентетрамина вместо $CH_2O + NH_3$ золь сохраняется в течение 1 года. Увеличение конц-ии $CH_2O$ сначала приводит к ускорению конденсации, большой избыток $CH_2O$ стабилизирует смолу. «Пластан» по дубящим свойствам сходен с синтаном Ретинган R6. Г. Юдкович

34832. **Изучение цинхонинового метода определения лигносульфонатов в смесях растительных экстрактов. Даль, Мандел** (A collaborative study on the cinchonine method for determination of lignosulfonates in vegetable extract blends. Dahl Sverre, Mandel John), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, **52**, № 4, 184—199 (англ.)

Подкомитет по анализу лигносульфонатов (I) ALCA изучил пригодность и точность метода осаждения I при помощи цинхонина для их колич. определения. Шесть лабораторий анализировали этим методом 12 образцов (1 растительный экстракт, 4 лигносульфоновых синтана и 7 смесей растительных дубителей, содержащих I). Статистич. анализ результатов показал, что метод недостаточно точен и не может быть применен в качестве стандартного метода ALCA. Относительная ошибка определения тем выше, чем ниже содержание I в смеси дубителей. З. Лебедева

34833. **Додубливание кожевенных волокон растительного дубления при производстве кожкартона. Радноти, Ваго, Фекете** (Nővényi cserzésű rostok utáncserzése a rostmübőripar céljaira. Radnóti László, Vágó György, Fekete Kálmán), Bőr- és cipőtechnika, 1957, **7**, № 2, 47—50 (венг.)

Отходы кожи после удаления таннидов додубливали солями Al и Cr. Напр., 10—15%-ный р-р $Al_2(SO_4)_3$ перед дублением при 35—40° доводят содой до основности 25—30%, кожу во избежание образования Al-мыла перед жированием следует основательно промыть. Избыток $Al_2(SO_4)_3$ уменьшает прочность волокон на разрыв. Аналогичные результаты получены при додубливании 1% $Cr_2O_3$. Так как додубленные волокна недостаточно прочны, для приготовления кожкартона целесообразно применять их в смеси со стружкой хромовых кож. Обработка додубленных волокон $CH_2O$ не изменяет их механич. свойства, но увеличивает их устойчивость к поту. Г. Юдкович

---

34834 К. **Лабораторный практикум по химии кожи, меха и дубильных экстрактов. Аверьянов Н. Н.**, Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957, 180 стр., беспл.

34835 К. **Производство сыромяти. Арбузов С. В.**, М., Гизлегпром, 1957, 171 стр., илл., 7 р. 10 к.

---

34836 П. **Новые хромовые комплексы, способы их получения и применения. Мюллер, Пешмез, Бильгер** (Nouveaux complexes chromifères, procédé pour leur fabrication et leurs applications. Muller Paul, Pechmeze Jacques, Bilger Xavier) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1115088, 19.04.56

Предложен способ получения растворимых в воде комплексных соединений хрома и продуктов конденсации оксибензойной к-ты с альдегидами. Эти соединения получают р-цией основной соли хрома с одновалентной к-той и продуктом конденсации оксибензойной к-ты с различными альдегидами. Эту р-цию можно проводить на волокнах кожи. **Пример:** в суспензию 459 ч. бихромата натрия в 1053 ч. этилового спирта при кипении добавляют 298 ч. газообразного HCl. В полученный р-р добавляют 175 ч. салициловой к-ты. Получают спирт. р-р хромового комплекса, хорошо растворимого в воде. Опоек пикелюют при pH 2,8—3 серной к-той и обрабатывают в ванне из 100% воды и 2% от веса голья (считая на $Cr_2O_3$) полученного хромового комплекса. Вращают 5 час., добавляют ацетат натрия до pH 4,5 и оставляют на ночь в р-ре дубителя. Нейтрализуют и обрабатывают по обычной методике. Эти хромовые комплексы можно применять для придания водонепроницаемости хлопчатобумажной ткани. Д. Горин

34837 П. **Краска для крашения кожи. Саннер** (Teinture pour teindre le cuir. Sanner Arthur-Jean-Marie). Франц. пат. 1120411, 05.07.56

Предлагается новая краска для покрывного крашения кожи. Краску наносят волосяной щеткой, затем распылителем. Для приготовления 1 *кг* краски в эмалированную посуду при тщательном перемешивании последовательно вносят 405 *г* пигмента Duranoplast, 10 *г* масла Dispersol, 435 *г* воды (т-ра 60°), 60 *г* препарата Fond Novapel D. Conc и 90 *г* Fond Special IIIc 213. В закрытом сосуде краска сохраняется длительное время. Д. Горин

34838 П. **Непроницаемый закрепитель красителей для кожи. Саннер** (Fixateur imperméable pour les teintures pour le cuir. Sanner Arthur-Jean-Marie). Франц. пат. 1120412, 5.07.56

Непроницаемый закрепитель для красителей, применяемых в кожевенном произ-ве, особенно для водн. пигментов, состоит из 350 *мл* бесцветного лака Neptanol, 600 *мл* разбавителя Neptanol, 30 *мл* пластификатора MOR и 20 *мл* технич. 95%-ного денатурированного спирта, которые смешивают в указанной после-

довательности. Закрепитель, наносимый тонким слоем на окрашенную сухую лицевую поверхность кожи кисточкой или распылением, высыхает моментально, закрепляет все виды красителей, придает коже непроницаемость и блеск. З. Лебедева

34839 П. **Клеящие вещества для сушки кож наклеиванием. Шуберт** (Klebstoffe für die Klebetrocknung von Leder. Schubert Rudolf) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 954909, 27.12.56

В качестве клея предложен р-р аммониевых солей, содержащих COOH-группу полимеров эфиров акриловой или метакриловой к-т в смеси воды и органич. смешивающегося с водой легко улетучивающегося р-рителя. Этот клей хорошо приклеивает кожу к плоскости и ликвидирует недостатки, ранее получавшиеся на этом процессе. Клей проникает в кожу и может служить грунтом для казеиновой или нитроцеллюлозной покрывных красок. В клей можно добавлять краски для получения цветного грунта. Пример: 100 ч. аммониевой соли сополимера, 80 ч. этилового эфира акриловой к-ты и 20 ч. акриловой к-ты растворяют в 100 ч. этилового спирта и 100 ч. воды и разбавляют 3700 ч. воды. Клей наносят на хромовые кожи, додубленные синтанами. Кожи сушат 5 час. при т-ре 55°. Смывка лица не производится. Приведены рецепты клея с добавкой пигментов, применяемые также в качестве основного грунта при покрывном крашении. Д. Горин

34840 П. **Способ получения свободных от соли, легко растворимых сухих препаратов белков, в частности глобулинов. Гибиан, Братфиш** (Verfahren zur Gewinnung salzfreier, leicht löslicher Trockenpräparate von Proteinen, insbesondere Globulinen. Gibian Heinz, Bratfisch Gerhard) [Schering A.-G.] Пат. ФРГ 959127, 28.02.57

Указанные препараты получают непосредственно из содержащих соль водн. р-ров белков с помощью сушки замораживанием. Предварительно р-р белков обрабатывают аммиаком или муравьиной к-той, которые образуют легколетучие соли, напр. $(NH_4)_2CO_3$, $NH_4HCO_3$, $HCOONH_4$, $CH_3COONH_4$, моно- или диалкиламмониевые соли, эти соли отделяются при сушке замораживанием при определенном pH. Пример: свежую конскую кровь взбалтывают со стеклянными шариками и центрифугированием отделяют кровяные тельца от сыворотки. 50 *мл* сыворотки диализируют против 20 *л* буферного 0,1 *М* р-ра $(NH_4)_2CO_3$ (pH 7,5). Затем сыворотку сушат замораживанием. При т-ре —40° возгоняется вода и после 12-час. медленного повышения т-ры до комнатной улетучивается также содержащаяся соль. Остается рыхлый практически свободный от соли сухой порошок сыворотки, который опять легко растворяется в р-ре NaCl, образуя полностью прозрачный р-р. Д. Горин

---

**См. также:** Материалы Майского Пленума ЦК КПСС 31307, 31308. Строение и св-ва белков 34850, 34872, 34881; 11910Бх, 11912Бх, 11928Бх, 11930Бх, 11939Бх, 11942Бх. Приготовление дубящих соединений хрома 32010. Заменители кожи 34505, 34538. Техника безопасности 32983.

# ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Богдасарьян, Ю. С. Липатов*

34841. **Успехи развития химии высокомолекулярных соединений в СССР. Ван Бао-жэнь, Цянь Бао-гун, Ху Я-дун**, Гаофэньцза тунсюнь, 1957, 1, № 2, 97—112 (кит.)

34842. **Стереоизомерные органические макромолекулярные вещества. Ум** (Stereoisomera organiska makromolekylära ämnen. Oom Bengt), Plastvärlden, 1957, 7, № 9, 409—410 (шведск.)

34843. **Исследование разветвленной структуры поливинилового спирта методом ИК-спектроскопии. Нагаи, Саганэ** (Nagai Eiichi, Sagane Norio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 794—797 (японск.)

34844. **Об ИК-анализе сополимеров. Иберрейтер, Крулль** (Zur IR-Analyse eines Mischpolymerisates. Ueberreiter K., Krull W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 17, 557—561 (нем.)

Разработан метод определения содержания стирольных и аценафтиленовых звеньев в сополимерах стирола с аценафтиленом при помощи ИК-спектроскопии. Анализ производился на образцах в виде пленок толщиной 0,02—0,05 *мм* или путем прессования порошка с KBr. Для анализа использована полоса поглощения 6,87 μ полистирола, отсутствующая в полиаценафтилене, и полоса поглощения 12,22 μ полиаценафтилена, отсутствующая в полистироле. При анализе образцов с мол. долей стирола от 0,175 до 0,975 было обнаружено, что интенсивность полосы поглощения полиаценафтилена у 12,22 μ при увеличении мол. доли стирола уменьшается, а положение максимума смещается. Ошибка в определении конц-ии аценафтилена по полосе поглощения 12,22 μ достигала 55,4% при мол. конц-ии стирола 0,975. Построены кривые зависимости изменения интенсивности и положения полосы поглощения 12,22 μ в зависимости от состава сополимера. Содержание стирольных звеньев в сополимере, определенное спектроскопически, совпадает с колориметрич. данными. Смещение и изменение интенсивности полосы поглощения 12,22 μ, отнесенной к деформационным колебаниям атомов H, находящихся вне кольца, перпендикулярно его плоскости, объясняется влиянием соседних стирольных звеньев. При увеличении конц-ии стирола вероятность того, что рядом с аценафтиленовым звеном будут одно и даже два стирольных звена, увеличивается, что ведет к смещению полосы поглощения 12,22 μ и уменьшению ее интенсивности. Е. Покровский

34845. **Спектры в близкой инфракрасной области соединений с двумя пептидными связями и конфигурации полипептидной цепи. VI. Дальнейшее доказательство существования межмолекулярной водородной связи и оценка ее энергии. Мидзусима, Симаноути, Цубои, Аракава** (Near infrared spectra of compounds with two peptide bonds and the configuration of a polypeptide chain. VI. Further evidence of the internal hydrogen bonding and an estimation of its energy. Mizushima San-ichiro, Shimanouchi Takehiko, Tsuboi Masamichi, Arakawa Tetsutaro), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5357—5361 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения р-ров ацетилсаркозина N-метиламида (I) и ацетил-N-метил-*dl*-норлейцина N-метиламида (II) в $CCl_4$ и $CHCl_3$ при т-рах 30, 45 и 60° в конц-иях 0,00047—0,152 *моль/л*. Уста-

новлено, что при изменении т-ры интенсивность полос NH сильно изменяется даже в очень разб. р-рах, а положения максимумов полос поглощения остаются постоянными; отношение интенсивностей полос поглощения связанного NH к свободному NH уменьшается при увеличении т-ры, что связано с изменением соотношения конц-ий согнутой и вытянутой форм I. В р-ре I в $CHCl_3$ при конц-ии 0,01 *моль/л* межмолекулярная водородная связь исчезает, а отношение конц-ий согнутой формы к вытянутой гораздо меньше, чем в р-ре в $CCl_4$. В р-рах II в $CCl_4$ внутримолекулярная водородная связь согнутой формы сильнее, чем для I, что объясняется различной свободой вращения вокруг оси N—C в согнутой форме. По изменению интенсивностей полос поглощения 3387 и 3452 $см^{-1}$ в I в р-ре $CCl_4$ при изменении т-р от 30 до 60° было определено, что разность энергий $\Delta E$ между согнутой и вытянутой формами (конц-ии 0,001—0,0005 *моль/л*) составляет $-1,7 \pm 0,2$ *ккал/моль*. Эта разность энергий складывается из энергии внутримолекулярной водородной связи согнутой формы и разности энергии из-за вращения вокруг связей N—C и C—C. Часть V см. РЖХим, 1956, 49921. Е. Покровский

34846. **Инфракрасные спектры полимеров. II. Инфракрасные спектры полиэтилентерефталата. Тобин** (The infrared spectra of polymers. II. The infrared spectra of polyethylene terephthalate. Tobin Marvin C.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1392—1400 (англ.)

С целью отнесения колебательных частот полиэтилентерефталата и поли-*n*-ксилола получены ИК-спектры поглощения *n*-дихлорбензола в кристаллич. и газообразном состояниях и в р-ре. На основе отнесения колебаний *n*-дихлорбензола и литературных данных по спектрам комб. расс. были отнесены колебания диметилтерефталата, диэтилтерефталата, полиэтилентерефталата и поли-*n*-ксилола. Спектр полиэтилентерефталата в кристаллич. состоянии подобен спектру аморфного полиэтилентерефталата, и, следовательно, межмолекулярные силы малы по сравнению с полиэтиленом. При охлаждении образцов некоторые линии становятся более резкими. Часть I см. РЖХим, 1957, 54584. Е. Покровский

34847. **Инфракрасные спектры фенольных смол. Причина обесцвечивания в процессе теплового затвердевания. Накамура,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 4, 453—454 (японск.)

34848. **Оптические свойства и химическое строение антрацен-полистирольных пластиков. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Котон М. М.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 7, 1532—1541 (рез. англ.)

При исследовании УФ-спектров поглощения и спектров флуоресценции системы антрацен — полистирол, полученной путем растворения или запрессовывания антрацена в полимере, растворением антрацена в мономере и совместной полимеризацией, а также р-ра антрацена в низкомолекулярном аналоге полистирола — изопропилбензоле, установлено, что при полимеризации стирола с растворенным в нем антрацене часть молекул антрацена присоединяется на концах полимерных цепей с замещением водородного атома в положении 9 молекулы антрацена радикалом цепи без разрыва двойных связей в молекуле. При этом по сравнению с системами, полученными другими способами, сильно изменяются оптич. свойства антрацена, его спектры сдвигаются в длинноволновую область и возрастает значение длительности свечения $\tau$ от $5,6 \cdot 10^{-9}$ (для свободного) до $14 \cdot 10^{-9}$ сек. (для связанного с полимером антрацена). При полимеризации стирола с 9-хлорантраценом или 9-метилантраценом часть молекул замещ. антрацена присоединяется к полимерной цепи с замещением атома H в положении 10, а при полимеризации с антраценом, замещенном в положениях 9, 10 (9,10-дифенил- и 9,10-дихлорантрацен), характер взаимодействия со стиролом изменяется; по-видимому, они не взаимодействуют со стиролом. Взаимодействием антрацена и его 9-замещенных со стиролом при полимеризации стирола объясняется ингибирующее действие этих люминофоров на полимеризацию стирола и уменьшение мол. веса образующегося при этом полимера. Приведены УФ-спектры поглощения исследованных систем в области 270—420 $m\mu$ и спектры флуоресценции 380—500 $m\mu$ при конц-иях люминофора 0,003—3%. Е. Покровский

34849. **Структура кератина пера. Кримм, Шор** (Structure of feather keratin. Krimm S., Schor R.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 922—923 (англ.)

На основе анализа рентгенографич. данных, исключающих $\alpha$-спирали как возможную конфигурацию полипептидных цепей в кератине (K) пера, предложена следующая модель K. Фундаментальной единицей является вытянутая спиральная цепочка с шагом 190 A и радиусом 8,0 A; на шаг приходится 64 аминокислоты. Повторяющаяся единица с шагом 190 A содержит 8 однородно расположенных пролиновых остатка. 10 таких спиралей за счет поперечных водородных связей агрегируют коаксиально, причем пролиновые остатки соседних цепочек упаковываются примерно на одном уровне. Полипептидные цепочки находятся в параллельной конфигурации на расстоянии 4,85 A друг от друга. Боковые цепи направлены извне и внутрь цилиндрич. единицы, образованной основными цепями. 7 таких цилиндров образуют сравнительно устойчивый агрегат. С. Френкель

34850. **О молекулярной конфигурации желатины. Вейс, Коэн** (On the molecular configuration of gelatin. Veis Arthur, Cohen Jerome), J. Polymer Sci., 1957, **26**, № 112, 113—116 (англ.)

Измерены интенсивность светорассеяния (по Цимму) и характеристич. вязкость изоионных и солевых (0,2 *M* KCl) р-ров кислоторастворимой желатины свиной кожи (I) («кислотный предшественник» коллагена) и щелочнорастворимой желатины кожи теленка (II) («щел. предшественник»). Мол. вес I и II $\sim 3,3 \cdot 10^5$, $z$ — средний радиус вращения в солевом р-ре $(\overline{r_z^2})^{1/2}$ для I и II также одинаков и $\sim 450$ A. Однако в изоионных р-рах наблюдаются существенные аномалии как светорассеяния, так и вязкости, в особенности в р-рах II, в которых $\eta_{sp}/c$ возрастает с разбавлением, а $(\overline{r_z^2})^{1/2}$ при обычном расчете по графику Цимма оказывается меньше 0. Сопоставление $[\eta]$, $(\overline{r_z^2})^{1/2}$ и 2-го вириального коэф. в двух типах р-ров приводит авторов к заключению, что: 1) I обладают более компактными структурами, чем II; 2) конфигурация макромолекул I менее чувствительна к изменениям состава р-ра; 3) эта разница между I и II может быть обусловлена различием укладки полипептидных цепей — в I внутренняя компенсация зарядов велика, т. е. за счет неэлектростатич. сил кислотные и основные группы цепочек I приведены в близкое соприкосновение, тогда как поведение II, где такая компенсация отсутствует, напоминает поведение обычного линейного полиамфолита (РЖХим, 1955, 28671). С. Френкель

34851. **Дисперсия оптического вращения простых полипептидов. II. Моффитт** (The optical rotatory dispersion of simple polypeptides. II. Moffitt William), Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1956, **42**, № 10, 736—746 (англ.)

Показано, что простые полипептиды в α-спиральной конфигурации характеризуются аномальной вращательной дисперсией; в частности, эффективные мономерные вращения поли-γ-бензил-L-глютамата и поли-α-L-глютаминовой к-ты подчиняются закону $[m'] = a_0\lambda_0^2(\lambda^2 - \lambda_0^2) + b_0\lambda_0^4/(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2$, где $a_0$ зависит от природы боковой цепи и р-рителя, тогда как $b_0$ ($\approx -640°$) и $\lambda_0$ ($\approx 2100$ A) одинаковы для обоих полимеров и не зависят от р-рителя. Анализируется ротационный спектр α-спиралей и производится тщательный расчет оптич. активности. Показано, что две основные пептидные полосы при 1850 и 1500 A могут количественно определить дисперсионный член, включающий $b_0$ и $\lambda_0$. Если этот член действительно возникает за счет двух указанных полос, то, как показывают вычисления, вышеупомянутые полипептиды в р-рах типа диметилформамида существуют в виде правых α-спиралей. Часть I см. РЖХим, 1958, 23656.

С. Френкель

**34852. Оптическая активность и конфигурация молекул синтетических полипептидов в разбавленном растворе. Дауни, Эллиотт, Ханби, Малком** (The optical rotation and molecular configuration of synthetic polypeptides in dilute solution. Downie A. R., Elliott A., Hanby W. E., Malcolm B. R.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A242**, № 1230, 325—340 (англ.)

Исследована оптич. активность ряда синтетич. полипептидов: полилейцина, полиаланина, поли-α-амино-*н*-масляной к-ты и поли-γ-бензилглутамата в различных р-рителях. Для всех полипептидов исследовался ряд сополимеров с различным содержанием *d*- и *l*-групп. Во многих случаях вращение, приходящееся на единицу цепи, нелинейно зависит от относительного содержания *d*- и *l*-групп. Авторы объясняют это тем, что с изменением содержания *d*- и *l*-групп изменяется относительная стабильность различных конфигураций цепи (правая спираль, левая спираль, клубок). В не очень полярных р-рителях макромолекулы с преимущественным содержанием *l*-групп имеют вид правых спиралей. Для мезоформ оптич. активность слабо зависит от р-рителя, что авторы объясняют компенсацией вкладов, обусловленных *d*- и *l*-группами. Исследована также дисперсия оптич. активности поли-*dl*-лейцина в виде правой спирали. О. Птицын

**34853. Статистическая теория линейных полимеров. Тэрамото** (Teramoto Ei), Kogyo кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 746—750 (японск.)

**34854. Усовершенствованный статистический метод вычисления средних размеров полимерных молекул. Уолл, Рубин, Исааксон** (Improved statistical method for computing mean dimensions of polymer molecules. Wall F. T., Rubin R. J., Isaacson L. M.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 186—188 (англ.)

Предложено усовершенствование примененного автором и сотрудниками (РЖХим, 1955, 28692; 1956, 29202; 1957, 15565; 1958, 13363) метода модельного исследования объемных эффектов в полимерных цепях. Метод состоит в генерировании и исследовании не пересекающих самих себя случайных путей с помощью электронной счетной машины. Недостаток метода — экспоненциальное убывание доли не пересекающих самих себя путей с увеличением числа шагов. Для уменьшения этого недостатка, ограничивающего длину путей, которые могут быть исследованы, авторы предлагают генерировать пути на решетках, автоматически исключающих возможность возвращений в пройденную точку через небольшое число шагов. В качестве примера рассмотрена квадратная решетка с углами ±90° между соседними шагами, причем шаги на ней генерируются по четыре одновременно и таким образом, что возможность возвращения пути в пройденную точку через 4 шага автоматически исключается. Проведена проверка предложенного метода.

О. Птицын

**34855. Перепутывание полимерных цепей. Бьюк** (Entanglements of polymer chains. Bueche F.), J. Polymer Sci., 1957, **25**, № 109, 243—245 (англ.)

Предполагается, что взаимные зацепления полимерных цепочек обусловлены ближним порядком в их расположении. Произведен соответствующий статистич. расчет для куб. квазирешеточной модели цепи с углом связи 90° и четырьмя допустимыми взаимно перпендикулярными ориентациями связей. Вероятность этих ориентаций для некоторого 3-го звена в направлениях, перпендикулярных к плоскости двух предыдущих звеньев, равна $S$, а в плоскости этих звеньев — $q$, если направления 1-го и 3-го звена совпадают, и $p$, если они противоположны. Задача о зацеплениях сводится к расчету вероятности образования (незамкнутой) петли из четырех звеньев и оценки кол-ва таких петель в цепочке степени полимеризации $N$. Это кол-во равно $\sim sq^2(1-s)N$. Если эффективная длина звена равна $a$, то площадь петли равна $a^2$, и среднее кол-во (других) звеньев, проходящих через одну петлю, равно $(A\rho/M)Na^3$, где $A$ — число Авогадро, $\rho$ — конц-ия полимера, $M$ — его мол. вес. Отсюда легко сосчитать вероятность однократного спаривания петель и вычислить средний мол. вес участка цепи между двумя такими зацеплениями, $M_e = (a/A\rho)\cdot(M/R_0^2)^2e^{-8}$, где $R_0^2 = Na^2$, а $e$ — «индекс перепутывания», равный $[sq^2(1-s)]^{1/4}$. Для свободно ориентирующейся цепочки ($p = q = s$) $e = 0{,}33$, а бо́льшие значения $e$ свидетельствуют о возрастающей жесткости цепочек. Расчет $e$ был произведен для полистирола и полиметилметакрилата, и значения $e$ оказались соответственно 0,36 и 0,48.

Л. Горбачева

**34856. Межмолекулярная корреляция в рассеянии света разбавленными растворами полимеров. Олбрект** (Intermolecular correlation in light scattering from dilute polymer solutions. Albrecht Andreas C.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1014—1023 (англ.)

Рассмотрено влияние межмолекулярной корреляции на угловую асимметрию интенсивности $I(\Theta)$ света, рассеянного разб. р-рами полимеров. Для $I(\Theta)$ автор получает выражение: $KcI^{-1}(\Theta) = M^{-1}P_1^{-1}(\Theta) + 2A_2Q(\Theta)c + \ldots$, где $c$ — конц-ия, $M$ — мол. вес, $P_1(\Theta)$ — функция, описывающая внутримолекулярную корреляцию, $Q(\Theta) = P_2(\Theta)/P_1^2(\Theta)$, $P_2(\Theta)$ — функция, описывающая корреляцию между двумя соседними макромолекулами. Получено общее выражение для $P_2(\Theta)$ в виде разложения в ряд, члены которого характеризуют вклады различных чисел контактов между сегментами молекул. В приближении, основанном на гауссовой статистике случайных блужданий, вычислены первые 2 члена этого ряда (учитывающие двойные контакты), что дало: $Q(\Theta) = 1 - 0{,}296\ uz + \ldots$, где $u = 2\pi^2S^2b^2n/3$, $z = (3/2\pi b^2)\ n^{1/2}X$, $s = 2\sin(\Theta/2)$, $b$ — длина сегмента цепи, $n$ — число сегментов, $X$ — эффективный исключенный объем сегмента. Аналогичные вычисления, основанные на моделях Флори (Flory P. J., J. Chem. Phys., 1945, 13, 453) и Флори — Кригбаума (Flory P. J., Krigbaum W. R., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1086), в которых молекула заменяется эффективной сферой с соответственно постоянной и гауссовой плотностью сегментов, дают коэф. при $uz$, равные соответственно 0,132 и 0,153. Полученные ур-ния для $Q(\Theta)$ справедливы лишь для малых $z$ (плохих р-рителей) и малых $\Theta$. Эти ур-ния показывают, что кажущееся значение $A_2$ убывает с увеличением $\Theta$ (так как $Q(\Theta) < 1$), что согласуется с опытом.

О. Птицын

**34857. Оптическая анизотропия некоторых цепных молекул, содержащих бензольные кольца. Цветков В. Н., Магарик С. Я.,** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, 911—914

Для изучения анизотропии сегмента некоторых цепных молекул, содержащих бензольные кольца, проведены динамооптич. и вискозиметрич. измерения р-ров полистирола (I), поли-*п-трет*-бутилфенилметакрилата (II), поли-1,4-диизопропенилбензола (III) и поли-4,4'-диизопропенилдифенилэтана (**IV**). Показано, что разность двух главных поляризуемостей статистич. сегмента (в направлении цепи и в направлении, перпендикулярном к ней) $\alpha_1 - \alpha_2$ представляет большую положительную величину для **III** и **IV** и большую отрицательную величину для **I** и **II**. Полученные данные авторы объясняют тем, что **III** и **IV** содержат фенильные ядра в цепи главных валентностей, а в известных полимерах **I** и **II** фенильные ядра присутствуют в боковых группах. Исходя из предложенной структуры для **III** и **IV** и известной структуры **I** и **II**, рассчитаны также значения разности поляризуемостей на одну связь С—С цепи, вокруг которой возможно вращение $\beta_1 - \beta_2$, которые по знаку совпадают со значениями $\alpha_1 - \alpha_2$ и подтверждают правильность предложенных структурных ф-л.

Н. Платэ

**34858. Теоретический анализ связывания ионов. Уолл** (A theoretical analysis of ion binding. Wall Frederick T.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1344—1347 (англ.)

Связывание противоионов полимерными ионами анализируется на основе полученных автором (РЖХим, 1957, 50939) численных решений ур-ния Пуассона — Больцмана для сферич. макромолекул полиэлектролитов (ПЭ). Отмечается, что захват противоионов может осуществляться двумя путями — обычным (для всех электролитов) «боковым связыванием» и путем иммобилизации нелокализованных (по отношению к определенным участкам ПЭ) противоионов во внутреннем пространстве мол. клубка. В соответствии с этим связывание ионов описывается с помощью двух параметров — относительной плотности заряда и приведенного радиуса молекулы ПЭ ($r_n$). При больших $r_n$ конц-ия свободных ионов пропорциональна $r_n^{-1}$. В свою очередь, $r_n^2$ пропорционален конц-ии и заряду ионов окружающего электролита и обратно пропорционально абс. т-ре. Умеренные изменения т-ры мало влияют на электростатич. ассоциацию (т. е. внутреннюю иммобилизацию) и сильнее на «боковое связывание».

С. Френкель

**34859. Теория растворов высокополимеров. Накадзима,** Кагаку, 1957, Прилож. № 3, 109—134 (японск.)

Обзор. Библ. 52 назв.

**34860. Приближение к теории второго вириального коэффициента в растворах высокополимеров. Касасса** (Approach to the theory of the second virial coefficient in high-polymer solutions. Casassa Edward F.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 4, 970—971 (англ.)

Предлагается метод изучения статистич. термодинамики р-ров полимеров, при котором точка контакта двух произвольно выбранных сегментов, принадлежащих двум разным молекулам, принимается за центр симметрии при рассмотрении одновременного взаимодействия межмолекулярных сегментов. Зависимость рассчитанного с помощью этого метода 2-го вириального коэф. от мол. веса полимера совпадает с экспериментальной.

М. Мосевицкий

**34861. Модель случайных блужданий в теории второго вириального коэффициента растворов полимеров. Олбрект** (Random flight model in the theory of the second virial coefficient of polymer solutions. Albrecht Andreas C.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1002—1013 (англ.)

Предложена теория 2-го вириального коэфф. $A_2$ в разб. р-рах полимеров. Теория основана на разложении общего выражения для $A_2$ в ряд по параметру $z = (^3/_2\pi b^2)^{3/2} n^{1/2} X$ ($n$ — число сегментов цепи, $b$ — длина сегмента, $X$ — эффективный исключенный объем сегмента), причем члены ряда характеризуют вклады различных чисел контактов между сегментами молекул. В приближении, основанном на гауссовой статистике случайных блужданий, вычислены первые 3 члена ряда и получен результат: $A_2 = (N_0X/2M_0^2)h(z)$, где $h(z) = 1 - 2{,}865z + 9{,}726z^2...$ ($N_0$ — число Авогадро, $M_0$ — мол. вес сегмента). Учет внутримолекулярных объемных эффектов увеличивает коэф. при $z^2$ до величины, верхняя оценка которой составляет 15,457. Проведена грубая оценка высших членов в разложении $A_2$ в ряд по $z$. Для больших мол. весов $M$ эта оценка дает $h(z) \approx C/z$ ($C$ — константа). Отсюда следует, что $A_2M/[\eta] = c' = \text{const}$, что подтверждается опытом. Грубая теоретич. оценка $c' = 1{,}0$; эксперим. значение $1{,}4 \pm 0{,}2$.

О. Птицын

**34862. Свойства растворов разветвленных высокополимеров. Накадзима,** Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, 10, № 10, 67—75 (японск.)

Обзор. Библ. 26 назв.

**34863. Светорассеяние в растворах полимеров. Вада** (Wada Akiyoshi), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, 10, № 7, 326—332 (японск.)

Обзор. Библ. 15 назв.

**34864. Теплоты смешения в системе поливинилацетат — толуол. Схюрманс, Херманс** (Heats of mixing in the system polyvinyl acetate — toluene. Schuurmans H. J. L., Hermans J. J.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 11, 1496—1500 (англ.)

При помощи дифференциального калориметра с термометром сопротивления определены теплоты смешения в системе поливинилацетат — толуол при начальной доле полимера в р-ре $\varphi$ 0,008—0,016 и конечной доле $\varphi'$ 0,002—0,012. Найдено, что $\delta\Delta H/V = A(\psi' - \psi) + C(\psi'^2 - \psi^2)$, где $\psi = \varphi(1 - \varphi)$; $\psi' = \varphi'(1 - \varphi')$, $A$ и $B$ — коэф., $V$ — общий объем р-ра. Из полученных данных оценены коэф. $A$ и $B$. Выражая теплоту разбавления как $\Delta h_1 = (\delta\Delta H/\partial N_1)_{P,T} = AV_1\varphi^2$ ($N_1$ — число молей р-рителя в р-ре, $V$ — парц. мол. объем р-рителя) и подставляя это ур-ние в выражение для 2-го вириального коэф. $B$, даваемое теориями Флори, Хаггинса, Миллера, Гугенгейма, автор сопоставил полученные значения В с опытными.

Ю. Липатов

**34865. Термодинамическое поведение растворов полимеров. Рассмотрение параметра μ. Фудзисиро** (Fujishiro Ryoichi), Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 1, 3—6 (японск.)

Обзор. Библ. 37 назв.

**34866. О распределении органических соединений между фазой набухшего полимера и водной фазой. II. О частично формализованном поливиниловом спирте. Мацумото, Мидзусима** (Matsumoto Tsunetaka, Mizuhima Kunio), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 149, 478—482 (японск.; рез. англ.)

Определена равновесная конц-ия уксусной и капроновой к-т в водн. фазе (I) и фазе набухшего полимера (II). Для опыта использовался частично формализованный поливиниловый спирт, хорошо набухающий в воде. Распределение представлено ур-нием, предложенным в части I (см. РЖХим, 1957, 41332), $C_{II} = KC$

Резюме авторов

**34867. Фазовое равновесие в системах, содержащих полимер. I. Равновесие набухания в тройных системах, включающих поливинилхлорид и два растворителя.** Накадзима, Сибукава (Nakajima Akio, Sibukawa Takasi), Котё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 813—819 (японск.)

**34868. Равновесие между поликапроамидом и водой. I.** Фукумото (Equilibria between polycapramide and water. I. Fukumoto O.), Тоё рэйён кабусики кайся сюхо. Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1957, 12, № 3, 83—87 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 44746.

**34869. Изучение давления пара раствора полимера. I. Аппаратура для измерений и некоторые результаты для поливинилацетата.** Накадзима, Ямакава, Сакурада (Nakajima Akio, Yamakawa Hiromi, Sakurada Ichiro), Кобунси, кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 147, 333—338 (японск.; рез. англ.)

Сконструирована усовершенствованная аппаратура для измерения давления пара над р-ром полимера. Измерения выполнены для систем поливинилацетат — бензол и поливинилацетат — винилацетат в области конц-ий 0,3—0,9 и активности 0,23—0,29. Установлено, что константа Флори — Хаггинса $\chi_1$ линейно уменьшается с увеличением конц-ии полимера. Зависимость $\chi_1$ от конц-ии обусловливается главным образом вкладом энтропийного члена. Резюме авторов

**34870. Измерения молекулярных весов стандартных образцов полимеров. Доклад в Международной ассоциации чистой и прикладной химии.** Сакурада, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 4, 142—145 (японск.)

**34871. Использование модифицированного осмометра Пиннера — Стабина для определения $\overline{M}_n$ с использованием малого количества полимера.** Харнесс (The use of a modified Pinner — Stabin osmometer to determine $M_n$ values on small polymer samples. Harness A. A.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 111, 498—500 (англ.)

Излагается метод определения среднечисленного мол. веса $\overline{M}_n$ при использовании очень малых кол-в полимера (до 0,05 *г*) с помощью осмометра Пиннера — Стабина (Pinner S. H., Stabin J. V., J. Polymer Sci., 1952, 9, 575). Приводятся данные по определению мол. веса фракции поливинилхлорида в тетрагидрофуране для образца весом 0,0511 *г*. М. Мосевицкий

**34872. Новые методы фракционирования белков. Высаливающее титрование и агарография.** Сога, Момотани, Иноуэ, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, 10, № 11, 45—51 (японск.)

**34873. Некоторые замечания по фракционированию, вискозиметрии и определению молекулярных весов линейных и разветвленных полимеров.** Мусса (Some considerations of fractionation, viscometry, and the molecular weights of linear and branched polymers. Mussa Carlo), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 111, 441—451 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассматриваются методы, позволяющие по данным фракционирования и вискозиметрии определять параметры соотношения между характеристич. вязкостью [η] и степенью полимеризации *x*. При известных интегральной кривой распределения по характеристич. вязкостям $W([\eta])$, [η] и среднем мол. весе *M* нефракционированного образца $W([\eta])$ преобразуется в $W(x)$ в предположении, что известна зависимость $[\eta] = f(x)$ (1). Вычисленный по $W(x)M$ сравнивается с определенным экспериментально. Предполагаемая зависимость (1) модифицируется до тех пор, пока оба значения *M* не совпадут. Зная $W([\eta])$, а также задавая дифференциальное молекулярновесовое распределение, можно определить параметр $\alpha$ в ур-нии $[\eta] = Kx^{\alpha}$. М. Мосевицкий

**34874. Рекомендуемый метод для графического воспроизведения данных вискозиметрии и фракционирования.** Мусса (A suggested method of plotting the data of fractionation and viscometry. Mussa C.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 112, 67—79 (англ.; рез. нем., франц.)

Предложен метод воспроизведения молекулярновесовых распределений (МВР) полимеров по данным фракционирования и вискозиметрии, не требующий абс. измерений мол. веса *M* фракций. Метод состоит в следующем. 1. Для серии полимер-гомологов предложено соотношение $[\eta] = KM^{\alpha}$ (1), представляемое прямой линией на lg — lg-графике. 2. Интегральная кривая осаждения фракций $W = \int_0^{[\eta]} w([\eta])\, d[\eta]$ неявным образом содержит функцию МВР (явный переход мог бы быть совершен, если бы было известно соотношение (1)). 3. Если имеются достаточно обоснованные предположения о механизме полимеризации, можно, варьируя параметр (или параметры) соответствующей аналитич. формы МВР, подобрать такое теоретич. МВР, для которого абсциссы кривой $W[(\eta)]$, отложенные как ординаты относительно абсцисс МВР $W(M) = \int_0^M w(M)\, dM$ в lg — lg-координатах, дают прямолинейный график. Это значит, что на графике следует откладывать эксперим. [η] и теоретич. *M*, соответствующие одинаковым интегральным долям, $\int_0^{[\eta]} w([\eta])\, d[\eta] = \int_0^M w(M)\, dM$. Метод расчета упрощается при введении безразмерной переменной $t = f(M/\overline{M}_n)$ ($\overline{M}_n$ — среднечисленный мол. вес) и изображении кривой осаждения в вероятностной координатной сетке, где эта кривая выпрямляется. Рассмотрены 3 частных случая МВР: логарифмич. нормальное распределение Кремера — Лансинга, экспоненциальное распределение и распределение Бизли, учитывающее наличие длинноцепных ветвлений, напр. в молекулах полиэтилена высокого давления. Эти распределения приведены к переменной *t*, интегральные доли $W(t)$ протабулированы при различных значениях соответствующих параметров. Полученные таблицы могут быть непосредственно использованы для вышеизложенного анализа данных вискозиметрии и фракционирования. Дан анализ статистич. смысла логарифмич. нормального распределения («распределение Весслау») (см. РЖХим, 1957, 11904), присущего, очевидно, всем полимерам, полученным при помощи циглеровских катализаторов. В этом распределении $t = (2^{1/2}/\gamma) \ln M/\overline{M}_n$ и $\overline{M}_n = A \exp(q\gamma)$. По-видимому, главный параметр этого МВР $\gamma$ имеет смысл вероятности контакта с каталитич. участком. Параметр *A* имеет смысл «полимеризационного акта»; возможно, что это универсальная константа (равная $2m_0$, где $m_0$ — мол. вес мономера) для любых полимеров Циглера-Натта. Параметр *q* характеризует действие катализатора в данной системе. С. Френкель

**34875. Фракционирование полиакрилонитрила.** Кобаяси (Fractionation of polyacrylonitrile. Kobayashi Hidehiko), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 230—233 (англ.)

Предложен метод фракционирования полиакрилонитрила из р-ра в оксиацетонитриле путем осаждения добавлением бензола или толуола в смеси с этанолом при 35°. Толуол или бензол растворяются в р-ре полимера только в присутствии этанола. Последние фрак-

при полимера осаждаются при прибавлении избытка эфира, этанола и бензола. Фракции центрифугируются и промываются смесью бензола с этанолом. Полученные фракции с мол. весами 16 000—214 000 характеризуются отношением среднечисленного к средневесовому коэф. диффузии, равным 0,98—1,04.

Ю. Липатов

34876. **Фракционирование сополимера акрилонитрил — винилиденхлорид. Нагао, Мифунэ,** Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 943—945 (японск.)

34877. **Исследование высокополимерных акриловых производных. 3. УФ- и ИК-спектроскопическое исследование полиакрилонитрила и продуктов его омыления. Байцер, Шурц** (Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 3. UV- und UR-spektrographische Untersuchungen an Polyacrylnitril und seinen Verseifungsprodukten. Bayzer H., Schurz J.), J. phys. Chem. (BRD), 1957, **13**, № 1-2, 30—39. Diskuss., 39 (нем.; рез. англ.)

Проведено сопоставление УФ- и ИК-спектров полиакрилонитрила и продуктов его гетерог. омыления щелочью; эти продукты имеют интенсивную окраску от желтой до красной и нерастворимы в обычных р-рителях полиакрилонитрила. Сделано предположение, что возникновение окраски этих продуктов связано с появлением амидных групп, а их нерастворимость — с поперечным связыванием молекул. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 3417.

Ю. Липатов

34878. **О фракционной коагуляции фенольноформальдегидных смол растворами электролитов. Бузаг, Удвархейли, Хоркай** (Über die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Harze mit wäßrigen Elektrolytlösungen. Buzágh A., Udvarhelyi Katharina, Horkay F.), Kolloid-Z., 1957, **154**, № 2, 130—141 (нем.)

Предложен способ фракционирования фенольноформальдегидных смол путем добавления к их р-рам в спирте или диоксане водн. р-ров нейтр. электролитов, напр. NaCl, $Na_2SO_4$, $BaCl_2$, или насыщ. водн. р-ра $CO_2$. При этом вместо высокодисперсной эмульсии (получающейся при добавлении чистой воды) образуется коацерват, исключаются хим. взаимодействия (возможные при коагуляции к-тами или основаниями), а при применении в качестве коагулятора $CO_2$ исключается и загрязнение смолы вследствие адсорбции. Коагуляция наступает при определенном содержании воды в системе, причем числа коагуляции не зависят ни от конц-ии, ни от типа примененного электролита. С увеличением кол-ва воды последовательно выделяются фракции все более низкого мол. веса и более гидрофильные; в коацерватах фракций содержание спирта на 1 *г* смолы последовательно понижается, но во всех фракциях оно выше, чем в исходном р-ре. Результаты фракционирования вполне воспроизводимы. Выделение коацерватов смолы по своему существу отличается как от коагуляции лиофобных золей, так и от расслоения смеси жидкостей. Авторы полагают, что процесс проходит в две стадии: 1) понижение растворимости вследствие добавки воды вызывает агрегацию молекул с образованием сольватированных водой и спиртом частиц, 2) происходящее благодаря присутствию электролита изменение структуры дисперсионной среды приводит к слиянию частичек эмульсии, не теряющих при этом своей лиосферы.

С. Гликман

34879. **Определение функции молекулярного распределения в капролактаме посредством селективного разделения на несмешивающиеся жидкие системы. Минцер, Бирнбаум** (Determinarea funcţiei de distribuţie moleculara la policaprolactamă prin repartizarea selectiva în sisteme lichide nemiscibile. Minţer I., Birnbaum Simona), Rev. chim., 1957, 8, № 4, 271—278 (рум.; рез. русск., нем.)

Изучено мол. распределение поликапролактама путем разделения его на 2 тройные системы при помощи смесей крезол — бензин, фенол — бензин. А. Лошманов

34880. **Изменение распределения молекул по размерам при созревании щелочной целлюлозы различных масс. Мукояма, Ямада** (Mukoyama S., Yamada K.), Toё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1957, **12**, № 2, 38—41 (японск.; рез. англ.)

Исследовано изменение в распределении мол. размеров хлопковой пульпы (I) и древесной пульпы (II) в процессе старения. Обсужден механизм деградации. Авторы считают, что деградация I в начальной стадии идет не по закону случая. Деградация I на глубокой стадии и II в начальной стадии происходит по закону случая.

Из резюме авторов

34881. **Интерпретация гидродинамических свойств белков. Танфорд** (The interpretation of hydrodynamic properties of proteins. Tanford Charles), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 1023—1024 (англ.)

Критика работы Лёба и Шерали (РЖХим, 1958, 28416).

С. Френкель

34882. **Вязкость разбавленных растворов высокомолекулярных веществ. Сакурада,** Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 10, 58—63 (японск.)

34883. **О концентрационной зависимости вязкости растворов неразветвленных и разветвленных цепных молекул. I. Концентрационная зависимость вязкости растворов неразветвленных цепных молекул. Гофман** (Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen unverzweigter und verzweigter Fasenmoleküle. 1. Mitt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskösität von Lösungen unverzweigter Fadenmoleküle. Hoffmann M.), Makromolek. Chem., 1957, **24**, № 3, 222—244 (нем.; рез. англ.)

Изучено влияние взаимодействия неразветвленных макромолекул в р-ре на концентрационную зависимость вязкости. Эта зависимость непосредственно связана со значением постоянной Аррениуса $K_1 = {}^1/[\eta] \lim_{c \to 0} \times (d \ln \eta_r / c) / d \ln \eta_r$ ($[\eta]$ и $\eta_r$ — соответственно характеристич. и относительные вязкости, $c$ — конц-ия) в ур-нии $\ln \eta_r / c = [\eta] + K_1 [\eta] \ln \eta_r$. Для идеального р-рителя $K_1 = 0$. В этом случае действителен закон Аррениуса $\ln \eta_r = [\eta]_0 c$, где $[\eta]_0$ — значение $[\eta]$ в идеальном р-рителе. В неидеальном р-рителе $\ln \eta_r / c - [\eta] \neq 0$. Величина этой разности зависит как от природы р-рителя, так и от конц-ии; она экспоненциально уменьшается с возрастанием $\ln \eta_r$. Приводится график эксперим. зависимости $K_1 = f([\eta]_0 / [\eta])$, на котором точки, соответствующие различным полимерам и р-рителям, ложатся на одну кривую. С другой стороны, согласно Флори $[\eta]_0 / [\eta] = \alpha_0^{-3}$, где $\alpha_0$ характеризует отношение размеров мол. клубка в неидеальном и идеальном р-рителях, (Flory P. J. Principles of polymer chemistry. Ithaca, Cornell Univ. Press, 1953), причем $\alpha_0$ определяется значением 2-го вириального коэф. $B$ ур-ния осмотич. давления. Из этого делается вывод, что между $K_1$ и $B$ должна существовать общая функциональная зависимость.

М. Мосевицкий

34884. **Исследование вязкости разбавленных растворов поливинилацетата. I. О значении константы Хаггинса $k'$ для раствора поливинилацетата в бензоле и ацетоне. Имаи, Маэда, Мацумото. II. Концентрационный коэффициент числа вязкости раствора поливинилацетата в метаноле и толуоле. Мацумото, Имаи** (Imai Kiyokazu, Maeda Umpei, Matsumoto Masakazu), Кобунси ка-

гаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 148, 419—424, 425—429 (японск.; рез. англ.)

*I*. Измерены концентрационные зависимости вязкости разб. р-ров поливинилацетата в бензоле и ацетоне. Значение константы Хаггинса $k'$ обычного поливинилацетата, полученного полимеризацией в р-ре и в массе, примерно постоянно (0,35 ~ 0,40) и не зависит от наличия разветвления. Значение $k'$ продукта, полученного спец. эмульсионной полимеризацией и содержащего большое кол-во разветвлений, значительно выше, чем вышеуказанная $k'$.

*II*. Измерена вязкость разб. р-ров поливинилацетата в метаноле и толуоле. Получено соотношение $a_2 \sim [\eta]^n$; здесь $[\eta]$ — характеристич. вязкость и $a_2$ — концентрационный коэф. вязкости; $n \approx 2$ в метаноле и $n \approx 2{,}17$ в толуоле. Отмечено, что $n = 2$ в хороших р-рителях и $n > 2$ для плохих р-рителей.

Резюме авторов

34885. **Исследование органосиликоновых полимеров. II. Влияние структуры на приведенную вязкость разбавленного раствора диметилполисилоксана. Такэда, Ямада. III. Влияние растворителя на приведенную вязкость разбавленного раствора диметилполисилоксана. Такэда, Ямада, Сайто** (Takeda Masatami, Yamada Akira, Saito Taeko), Кобунси кагаку, Chem. High Polym, 1957, **14**, № 145, 247—251; № 146, 265—269 (японск.; рез. англ.)

II. Синтезированы линейные, циклич., разветвленные и поперечно-спитые полимеры. Измерена приведенная вязкость разб. р-ров полученных образцов в толуоле и исследовано влияние мол. структуры на вязкость. Различий между линейными и циклич. полимерами в значении константы Хаггинса $k'$ не наблюдалось. Принимая значение $k'$ для линейного полимера за стандартную величину ($k' \sim 0{,}5$), авторы нашли, что для разветвленного полимера $k'$ больше и для поперечно-спитого полимера $k'$ меньше. Для разветвленных полимеров соотношение между числом ответвлений и фактором размерности Цимма $g^{3/2}$ совпадает с теоретическим, если число ответвлений $< 2$, но отклоняется от теоретического, если число ответвлений $> 2$.

III. В 8 типах р-рителей измерена приведенная вязкость разб. р-ра диметилполисилоксана. К полученным результатам применены обычные соотношения между $[\eta]$ и $k'$. В хорошем р-рителе характеристич. вязкость $[\eta]$ больше и $k'$ меньше. Часть I см. РЖХим, 1957, 63702.

Резюме авторов

34886. **Динамические свойства макромолекул в растворах. Неньютоновская вязкость; связь с двулучепреломлением в потоке. Серф** (Dynamique des macromolécules en chaînes en solution: viscosité non newtonienne: relation avec la biréfringence d'écoulement. Cerf Roger), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 13, 1062—1064 (франц.)

Предлагается теоретич. зависимость, связывающая характеристич. вязкость р-ров полимеров с градиентом скорости течения, а также с коэф. двулучепреломления в потоке. Для полистирола теоретич. кривая хорошо совпадает с экспериментальной. М. Мосевицкий

34887. **Вязкости концентрированных растворов полимеров. IV. Трибутират целлюлозы. Ландел, Берджи, Ферри** (Viscosities of concentrated polymer solutions. IV. Cellulose tributyrate. Landel Robert F., Berge John W., Ferry John D.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 4, 400—411 (англ.)

Для 6 фракций трибутирата целлюлозы капиллярным методом и по падению шарика определены вязкости в 1,2,3-трихлорпропане при т-рах от —5 до +50° и весовых долях полимера до 0,41. Из температурной зависимости $\lg \eta$ вычислена величина кажущейся энергии активации вязкого течения $Q_\eta$. При увеличении конц-ии $Q_\eta$ возрастает, причем форма зависимости отлична от таковой для виниловых полимеров. При низких т-рах $Q_\eta$ резко возрастает. Экстраполяция к нулевой конц-ии дает значение $Q_\eta$, которое существенно превышает $Q_\eta$ для р-рителя. $Q_\eta$ зависит также от мол. веса, особенно в области низких конц-ий. При низких конц-иях $Q_\eta$ может быть представлена как функция произведения конц-ии и мол. веса $cM$; при $cM > 20\,000$ эта зависимость нарушается. $Q_\eta$ возрастает более медленно. Зависимость относительной вязкости $\eta_r$ от конц-ии и мол. веса аналогична найденным для других полимеров; $\eta_r$ есть функция $c^5M^{3,4}$. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными; сопоставление основано на представлениях Бьюка о числе временных связей в структурной сетке р-ра. Средний мол. вес между точками связи в такой сетке для исследуемого полимера равен 10 000 при экстраполяции к чистому полимеру (без р-рителя). Часть III см. РЖХим, 1954, 32227.

Ю. Липатов

34888. **Измерения вязкости. Об измерении вязкости расплавов высокополимеров, в том числе полиамидов, при помощи капиллярного вискозиметра. X. Исследование поликонденсации перлона измерением вязкости расплава и раствора, а также появляющиеся при этом периодичности и влияния перемешивания. XI. Штеффенс, Зауэрвальд** (Viskositätsmessungen. Über die Messung der Schmelzviskosität von Hochpolymeren, ins besondere Polyamiden in Kapillarviskosimeter. X. Die Verfolgung der Polykondensation von Perlon durch Messung der Schmelzviskosität und der Lösungsviskosität sowie dabei auftretende Periodizitäten und Bewegungseinflüsse XI. Steffens H., Sauerwald F.), Kolloid-Z., 1956, **148**, № 3, 144—150; **149**, № 2-3, 73—83 (нем.)

*X*. Разработана методика определения вязкости (В) расплавов полиамидов при помощи капиллярного вискозиметра. Метод позволяет проводить определения абс. и относительной В и изучать течение р-ции поликонденсации. Вискозиметр может также работать при повышенном давлении и позволяет производить отбор проб одновременно с измерением В расплава для проведения одновременно других измерений, напр. В р-ров.

Резюме авторов

*XI*. Исследовано изменение В ε-капролактама в процессе поликонденсации. Измерение В расплава контролировалось параллельным измерением В р-ра. Как для расплава, так и для р-ра на кривых В — время конденсации наблюдаются максимумы. Появление максимумов строго периодично. Эти колебания В отсутствуют при конденсации ε-капролактама, перекристаллизованного из уксусного эфира. Механич. перемешивание значительно увеличивает скорость процесса и степень конденсации. Предполагается, что появление максимумов вызвано неравномерностью степени конденсации во всей массе расплава. Рассмотрены возможные причины этой неравномерности. Часть IX см. Z. anorgan und allgem, Chem., 1952, **270**, 317.

С. Мищенгендлер

34889. **Эффект нормального напряжения в растворе полиизобутилена. I. Измерения с прибором типа конуса и пластинки. Марковиц, Вильямсон** (Normal stress effect in polyisobutylene solution. I. Measurements in a cone and plate instrument. Markovitz Hershel, Williamson R. Brady), Trans. Soc. Rheology, 1957, **1**, 25—36 (англ.)

Для изучения напряжений, возникающих в конц. р-рах полиизобутилена в декалине в направлении, нормальном к поверхности сдвига, применен прибор, в котором р-р помещается между стационарной пла-

стинкой и вращающимся конусом, поверхность которого расположена под углом 4° к пластинке. Мерой нормального напряжения является высота жидкости в капиллярах, находящихся на разных расстояниях от оси вращения. Данные, полученные для р-ров разных конц-ий при разных т-рах, авторы рассматривают, пользуясь методом приведения переменных, аналогичным применяемому при анализе динамико-механических свойств. Найденное соотношение между динамич. модулем упругости как функцией частоты и влиянием скорости сдвига на свойства стационарного потока соответствует теории Ривлина, которая предусматривает логарифмич. зависимость нормальных напряжений от расстояния от оси вращения; при этом девиаторные компоненты напряжения являются функцией скорости сдвига, но не зависят от расстояния.

С. Гликман

34890. **О нормальных напряжениях, кривых течения, двойном лучепреломлении в потоке и нормальных напряжениях растворов полиизобутилена. Часть I. Основные принципы. Филиппов. Часть II. Эксперимент. Бродниан, Гаскинск, Филиппов** (On normal stresses, flow curves, flow birefringence, and normal stresses of polyisobutylene solutions. Part I. Fundamental principles. Philippoff W. Part II. Experimental. Brodnyan John G., Gaskins F. H., Philippoff W.), Trans. Soc. Rheology, 1957, 1, 95—107, 109—118 (англ.)

*I.* Подробный математич. анализ существующих теорий нормального напряжения. Показано, что все теории приводят к идентичным результатам и сводятся к следующему: нормальное напряжение проявляется в упругих телах, как в каучукоподобных, так и в р-рах, и является следствием конечного напряжения сдвига. Наиболее простым способом нормальное напряжение может быть описано для несжимаемых в-в, которые можно охарактеризовать одним модулем сдвига *G*. Абс. значение нормального напряжения не зависит от типа прибора и его размеров, причем для описания нормального напряжения надо знать только *G* и обратимую упругую деформацию *S*, которые определяются эксперим. условиями и исследуемыми образцами.

*II.* Исследованы упругие свойства и двойное лучепреломление р-ров полиизобутилена в декалине при 25° в области конц-ий 0,1—9%. Измерения производились в ротационном (при малых градиентах скорости *D*) и в капиллярном вискозиметрах. Приведены кривые зависимости нормального напряжения $P_{11}-P_{22}$ и напряжения сдвига $\tau$ от *D*, а также кривые зависимости двойного лучепреломления угла гашения $\chi$ от *D* в широком диапазоне значений *D*. Зависимость $\Delta n$ от $^1/_2\tau/\sin 2\chi$ для всех конц-ий изображается прямой линией; таким образом, соотношение Лоджа (РЖХим, 1956, 58240) справедливо для полиизобутилена и его р-ров в исследованной области деформаций. Эксперим. данные показывают, что нормальное напряжение исчезает, как только вязкость р-ра становится постоянной при малых градиентах скорости.

С. Котляр

34891. **Зависимость вязкости растворов полиметилакрилата и полиакрилата натрия от молекулярного веса. Ито, Симидзу, Судзуки** (Ito Hiroo, Shimizu Shoji, Suzuki Shigenari), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 930—932 (японск.)

34892. **Вязкость поли-2-винилпиридина в уксусной кислоте. Мукхерджи, Дас** (Viscosity of poly-2-vinylpyridine in acetic acid. Mukherjee Bimal Bandhu, Das Mihir Nath), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 9, 702—708 (англ.)

При 35° измерена вязкость двух образцов поливинилпиридина (осмотич. мол. в. 220 000 и 288 000) в лед. и водн. $CH_3COOH$ при конц-иях 0,01—0,1 *г* на 100 *мл*. Зависимость приведенной вязкости от конц-ии показывает резкий рост вязкости с разбавлением, характерный для полиэлектролитов. Введение воды приводит к понижению вязкости за счет увеличения кол-ва противоионов. В присутствии 0,3% уксусного ангидрида приведенная вязкость также ниже, чем в лед. у $CH_3COOH$, очевидно, следы воды повышают вязкость, а увеличение содержания воды понижает её. Исследованы также вязкости в присутствии различных кол-в ацетата Na и Ba и пиридина; наблюдаемая картина аналогична наблюдаемой для вязкости полиэлектролитов в присутствии посторонних электролитов.

Ю. Липатов

34893. **Термическая наклонная плоскость: способ измерения вязкости пластизолей при повышенных температурах. Северс, Остин** (The thermal incline: a means of measuring viscosities of plastisols at elevated temperatures. Severs E. T., Austin J. M.), Trans. Soc. Rheology, 1957, 1, 191—202 (англ.)

Для изучения повышающейся с т-рой вязкости пластизолей — р-ров поливинилхлорида в пластификаторах, а также других чувствительных к температурным изменениям систем предложен метод, позволяющий, пользуясь одним прибором, быстро производить эти определения в широкой области т-р. Основной частью прибора является Al-пластинка длиной $\sim 75$ *см*, нагреваемая у одного конца и охлаждаемая у другого. В перпендикулярном к температурному градиенту направлении пластинке придается некоторый наклон, после чего из жолоба на нее поступает пластизоль. Скорость его течения, разная в разных частях пластинки, регистрируется визуально или фотографически. Вязкость рассчитывается по ф-ле: $\eta=[V^2 \rho g \sin\alpha\,(t_2-t_1)/\bar{x}_2^3-x_1^3]$, где *V* — объем жидкости, $\bar{x}$ — средний путь, *t* — время. Зависимость вязкости от куба скорости течения допускает одновременное определение вязкости жидкости, весьма разной в разных частях прибора. По данным опыта, продолжающегося 3 мин., строится кривая температурной зависимости вязкости. Кривые имеют минимум при 40—60°, так как при низких т-рах преобладающее значение имеет понижение вязкости пластификатора, а в дальнейшем, до 160° и выше, вязкость возрастает с т-рой благодаря увеличению сольватируемости смолы.

С. Гликман

34894. **Прецизионная вискозиметрия поливинилацетата в толуоле. Тёйнман, Херманс** (Precision viscometry of polyvinyl acetate in toluene. Tuijnman C. A. F., Hermans J. J.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 111, 385—401 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучено влияние адсорбции полимера на стенках капилляра вискозиметра и сдвигающего напряжения на значения уд. $\eta_{sp}$ и характеристич. [η] вязкости. Для р-ра поливинилацетата в толуоле определена толщина адсорбционного слоя при ряде конц-ий *C* и исправлены значения $\eta_{sp}$ с учетом изменения действительного диаметра капилляра вследствие адсорбции. Кривая зависимости $\eta_{sp}/C-C$, построенная по значениям $\eta_{sp}$, в которых учтен ненъютоновский характер течения, монотонно снижается с уменьшением *C*, в то время как пренебрежение этим фактором приводит к аномальному подъему кривой в области низких *C*. Ход кривой в значительной степени зависит от сдвигающего напряжения: чем ниже последнее, тем более пологим становится спад при низких *C*. Кривая, экстраполированная к напряжению сдвига, равному 0, почти линейна. Соответственно от сдвигающего напряжения зависят и значения [η].

М. Мосевицкий

34895. **Влияние добавок солей на вязкость водного раствора полиакрилата аммония и его смешивае-**

**мость с поливиниловым спиртом. Ито, Судзуки** (Ito Hiroo, Suzuki Shigenari), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 928—930 (японск.)

34896. **Обработка данных по набуханию пленок поливинилового спирта в воде. Найто, Укида, Коминами** (Naito Ryunosuke, Ukida Junji, Kominami Tsugio), Кобунси катаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 147, 389—393 (японск.; рез. англ.)

Найдено, что степень набухания и кол-во растворенного в воде поливинилового спирта находятся в определенном соотношении, которое зависит от условий полимеризации и мол. веса образца. Поэтому, когда его структура рассматривается посредством измерения набухания пленок, целесообразно сравнивать данные по степени набухания, при условии, если растворенное кол-во равно 0. Резюме авторов

34897. **Диффузия летучих продуктов разложения в толстых пленках. Льюис** (The diffusion of volatile decomposition products in thick films. Lewis Charles W.), J. Polymer Sci., 1957, **24**, № 107, 481—484 (англ.)

Рассматривается общий случай решения уравнения диффузии при образовании летучих продуктов разложения в толстых пленках: $\partial c / \partial t = D\partial^2 c / \partial x^2 + G$, где $G$ — процент продукта разложения на единицу объема, когда $G$ является функцией времени. Явная зависимость от времени $G = G_0 \exp(-\alpha t)$ определяется из измерений потери веса тонкой пленкой, когда можно пренебречь диффузией. При решении ур-ния задаются граничные условия $c(0, t) = 0$, $c(\lambda, t) = 0$ и $c(x, 0) = 0$, где $\lambda$ — толщина пленки. В этом случае $c$ можно выразить с помощью ряда Фурье. Тогда решение ур-ния принимает вид: $c = G_0 / \alpha [\cos (\lambda/2 - x)(\alpha/D)^{1/2} / \cos\lambda/2(\alpha/D)^{1/2} - 1] e^{-\alpha t} - 4G_0\lambda^2\Sigma_n [1 / n\pi (n^2\pi^2 D - \alpha\lambda^2)] e^{-n^2\pi^2 Dt/\lambda^2} \cdot \sin n\pi x / \lambda$; ($n$—нечетное). В соответствии с этим сделаны замечания по результатам (Crawford J. W. C., L. Soc. Chem. Ind., 1949, 68, 201) относительно потери веса пленкой метилметакрилата. Ю. Панов

34898. **Диффузия паров воды через сополимер винилхлорида и винилацетата. Кьюминс, Ролл, Ротман** (Water vapor diffusion through vinyl chloride-vinyl acetate copolymer. Kumins C. A., Rolle C. J., Roteman J.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1290—1296 (англ.)

Исследована диффузия паров воды через пластифицированные диоктилфталатом и непластифицированные пленки сополимера винилацетата и винилхлорида (соотношение 87 : 13) при т-рах выше и ниже т-ры стеклования ($T_c$ 76,5°). Найдено, что выше и ниже $T_c$ диффузия паров воды подчиняется закону Фика и коэф. диффузии ($D$) не зависит от конц-ии. Растворимость паров воды в сополимере подчиняется закону Генри. Эти данные указывают на то, что механизм диффузии паров воды отличен от механизма диффузии паров органич. в-в, в которых полимер набухает. $D$ для пластифицированного полимера (ПП) имеет более высокое значение, чем для непластифицированного полимера (НП). Выше $T_c$ для НП $D$ возрастает; для ПП возрастание $D$ начинается при т-ре, которая на $\sim$20° выше $T_c$. Зависимость $\lg D$ от обратной т-ры $1/T$ характеризуется для ПП и НП двумя пересекающимися прямыми линиями. Для НП ниже 70° наклон прямой соответствует энергии активации 7,7 *ккал/моль*, а для ПП ниже 60° — энергии активации 2,2 *ккал/моль*. Выше 60 и 70° наклон прямых для ПП и НП одинаков и отвечает энергии активации 19,6 *ккал/моль*. Различие энергий активации выше и ниже $T_c$ связывается с тем, что, согласно опубликованным данным (РЖХим, 1955, 39909), длина элементарного скачка молекулы $\lambda$ в акте диффузии составляет 10 А при т-ре ниже $T_c$ и 25 А выше $T_c$. С использованием этих значений вычислена энтропия активации диффузии $\Delta S$. Ниже $T_c$ $\Delta S$ имеет отрицательное, а выше $T_c$ — положительное значение. Ниже $T_c$ различия $\Delta S$ для ПП и НП очень велики, это объясняется тем, что при диффузии в ПП происходит меньшее изменение порядка в расположении молекул в системе. Из данных по растворимости вычислены теплота сорбции воды для НП, равная —7,9 *ккал/моль*, и параметр взаимодействия Флори — Хаггинса $\mu = 6,7$. Ю. Липатов

34899. **Об измерении градиента концентрации в тонких пленках. Бауэр** (On the measurement of concentration gradients in thin films. Bauer S. H.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 5, 460—464 (англ.)

Для определения коэф. диффузии низкомолекулярных в-в через тонкие пленки полимера используют радиоактивные изотопы, дающие «мягкое» излучение, напр. $H^3$, $S^{34}$, $C^{14}$. Чтобы определить распределение конц-ии по толщине пленки $c(x)$ через некоторое время после начала диффузии, измеряют интенсивность излучения под разными углами к поверхности пленки с помощью счетчика с малой угловой апертурой. Выведены ур-ния для расчета $c(x)$ по угловому распределению интенсивности излучения. И. Слоним

34900. **О диффузии некоторых полимеров в растворах. Крозер С. П.**, Уч. зап. Выборгск. гос. пед. ин-т, 1957, 2, 25—49

Измерен коэф. диффузии $D$ р-ров полистирола (I), поливинилового спирта, полиизобутилена и синтетич. каучуков с помощью поляризационного интерферометра при разности конц-ий соприкасающихся р-ров, $\leqslant$ 0,05 *г* на 100 *см*$^3$. Во всех случаях обнаружена зависимость $D$ от конц-ии р-ра $c$ и сделаны выводы о гидродинамич. свойствах молекул I, которые не имеют заметных разветвлений. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения теорий Дебая — Буше и Куна и Кирквуда — Раземана. Рассчитаны значения радиусов эквивалентных центров сопротивления макромолекул, которые оказались близкими к значениям гидродинамич. длин сегментов. Это показывает, что при низких $c$ передвижение растворенных молекул полимера происходит путем перемещения сегмента, при увеличении $c$ значения не изменяются, несмотря на увеличение вязкости, что связано с возрастанием перепутывания мол. цепей, при котором перемещение происходит целыми комплексами. Н. Платэ

34901. **Исследование сополимеров винилацетата и малеинового ангидрида с помощью диффузии и электрофореза. Данчу** (Studiul unui copolimer de anhidridă maleică-acetat de vinil prin electroforeză şi difuzie. Danciu E.), Studii şi cercetări fiz., 1955, 6, № 4, 781—794 (рум.)

34902. **Диффузия реагента во внутренние слои вискозы. Хаяма, Ямагути**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 12, 984—987 (японск.)

34903. **Оптическая активность раствора макромолекул в гидродинамическом поле. Тиноко** (Optical activity of a solution of macromolecules in a hydrodynamic field. Tinoco Ignacio, Jr), J. Chem. Phys, 1957, **26**, № 5, 1356—1357 (англ.)

Оценивается изменение оптич. активности р-ров полимеров, обусловленное ориентацией молекул в гидродинамич. поле, аналогичной ориентации за счет внешнего электрич. поля. С. Френкель

34904. **Химия поверхностных пленок высокополимеров. VII. Поликислоты и некоторые винильные полимеры. Хотта, Исэмура** (Surface chemistry of high polymers. VII. Polyacids and some vinyl poly-

тегs. Hotta Hiroshi, Isemura Toshizo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 5, 464—469 (англ.)

Описанными ранее (РЖХим, 1955, 28607; 1956, 12543) методами сняты изотермы поверхностного давления и измерен поверхностный потенциал (момент) μ монослоев сополимера малеиновой к-ты и винилацетата (I), поли-*l*-глутаминовой к-ты (**II**), а также, для сравнения, некоторых неионогенных линейных полимеров и ди- и трикарбоновых к-т на поверхностях раздела воздух/вода (В/В) и масло (петр. эф.)/вода (М/В). Показано, что величина μ карбоксильных групп полимеров зависит от ориентации связи C=O. Горизонтальное расположение цепи, связанной с COOH-группой, уменьшает μ. Для сополимеров μ не может быть определен простым суммированием моментов полярных групп компонентов. При увеличении pH водн. фазы до определенного значения μ поликислот резко падает из-за ионизации COOH-групп. Для **I**, **II** и полиметакриловой к-ты падение μ происходит при pH 2,85; 4,25; 4,85, т. е. при pH, равном pK малоновой, глутаминовой и изомасляной к-т — «мономеров» поликислот. Часть VI см. РЖХим, 1956, 15748. И. Слоним

34905. **Изотактические полимеры. Мурахаси**, Кагаку, 1957, Прилож. № 3, 53—64 (японск.)

Обзор. Библ. 28 назв.

34906. **Целлюлоза. Престон** (Cellulose. Preston R. D.), Scient. Amer., 1957, **197**, № 3, 156—160, 162, 164—166, 168 (англ.)

Популярная статья. Ю. Липатов

34907. **Поликристаллическая структура и физико-химические свойства кристаллических высокополимеров. Сато**, Кагаку, 1957, Прилож. № 3, 159—176 (японск.)

Обзор. Библ. 21 назв.

34908. **Об интерференциях длинных периодов синтетических волокнистых веществ. Роте** (Zur Frage der Langperioden-Interferenzen an synthetischen Faserstoffen. Rothe Helmut), Faserforsch. und Textiltechn., 1957, **8**, № 6, 244—253 (нем.; рез. русск., англ.)

При систематич. рентгеновских исследованиях поликапроамида под малым углом наряду с общеизвестными рефлексами длинных периодов обнаружены также более слабые интерференции, которые определяют периодичность в направлении, перпендикулярном оси волокна между 36 и 59 A; эти интерференции могут быть связаны с боковыми размерами кристаллич. областей. Исследовалось влияние вытяжки, термообработки и набухания на форму и положение этих интерференций. На вальцованных препаратах того же материала впервые получены 4-точечные диаграммы. Резюме автора

34909. **Электронномикроскопическое определение больших периодов в целлюлозных волокнах и сравнение их с периодами волокон иного рода. Хесс, Маль, Гюттер** (Elektronenmikroskopische Darstellund großer Längsperioden in Zellulosefasern und ihr Vergleich mit den Perioden anderer Faserarten. Hess Kurt, Mahl Hans, Gütter Ernst), Kolloid-Z., 1957, **155**, № 1, 1—19 (нем.)

Приведены результаты электронномикроскопич. исследования природных и подвергнутых хим. обработке целлюлозных препаратов: высокоориентированного вискозного волокна Кольвадур, Суперкордура, дезацетилированного ацетатного шелка Фортизан, сосновой целлюлозы Модокорд X, мерсеризованных хлопка и рами, а также синтетич. волокна на основе поливинилового спирта Куралон. Для контрастирования применялось внедрение J или Tl в неупорядоченные области целлюлозного материала в кол-ве 1—10% J и 7—8,3% Tl от веса волокна. Все исследованные волокна характеризуются четко выраженными большими периодами в пределах 500—800 A, а также малыми периодами в 60—200 A в направлении длины волокна, что указывает на периодичность чередования упорядоченных и неупорядоченных областей в мицеллярных тяжах, образующих элементарные фибриллы. Наблюдаемая на снимках, как и в случае природных и осажденных из р-ра волокон протеинов, полосатость окрашенных областей объясняется наличием также бокового порядка, обусловливаемого расположением неупорядоченных и упорядоченных областей соседних мицеллярных тяжей всегда на одном уровне. Исходя из полученных результатов, авторы принимают для целлюлозы мицеллярную схему строения с периодич. чередованием упорядоченных и неупорядоченных участков, установленную для синтетич. волокон. О. Ив

34910. **Электронографическое исследование полимеров. IV. Изучение изменений в структуре политрифторхлорэтилена в интервале температур плавления кристаллов. Ермолина А. В., Маркова Г. С., Каргин В. А.**, Кристаллография, 1957, **2**, № 5, 623—627

Получены электронограммы от пленок кристаллич. и расплавленного политрифторхлорэтилена. Рассчитана кривая радиального распределения; из сопоставления с литературными данными (РЖХим, 1958, 16767) сделан вывод, что первые 5 максимумов на кривой радиального распределения при 1,4; 1,57; 1,75; 2,25 и 2,8 A соответствуют внутримолекулярным расстояниям, а максимум при 5,2 A относится к расстоянию между молекулами и указывает на их упорядоченное расположение. С целью выявления порядка, существующего в аморфном полимере, рассчитана кривая эксперим. интенсивности аморфного и кристаллич. полимера; между этими кривыми наблюдается значительное сходство; разница в высотах максимумов всего 13%. Это указывает на достаточно высокую степень упорядоченности, существующую в аморфном полимере, а не на значительную дефектность полимерных кристаллов, как можно было предположить на основе других эксперим. данных. Таким образом, политрифторхлорэтилен даже в аморфном состоянии является высоко упорядоченной системой. Степень упорядоченности в кристаллич. состоянии близка к упорядоченности в аморфном состоянии, отличаясь наличием дополнительных элементов упорядоченности, возникающих в процессе кристаллизации за счет возникновения дополнительных пространственных связей; при этом порядок в расположении цепей остается примерно таким же, как в аморфном состоянии. Ю. Л.

34911. **Опыты по рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами от волокнистых веществ и их интерпретация. Касаи, Какудо, Ватасэ** (Kakudo Masao, Watase Takeo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 786—789 (японск.)

34912. **Энергия решетки кристаллического полиэтилена. Билмейер** (Lattice energy of crystalline polyethylene. Billmeyer Fred W., Jr), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 10, 1114—1118 (англ.)

Теплота сублимации линейных парафиновых цепей (из кристаллич. формы в газообразную при 0° K) рассчитана по данным о теплотах плавления, теплотах испарения и теплоемкостях твердых, жидких и газообразных углеводородов. Эта теплота сублимации, определяемая как энергия решетки кристаллич. фазы линейного полиэтилена, составляет 1,84 *ккал/моль* групп $CH_2$. Теплота плавления кристаллич. линейного полиэтилена равна 0,922 *ккал/моль* групп $CH_2$. Резюме автора

34913. **Кристалличность и теплота горения целлюлозы. Кагава, Сукаи** (Kawaga Ikumi, Sukai

Kiyoshi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 797—799 (японск.)

34914. **Изменение кристалличности волокон поливинилового спирта при вытягивании. Окадзима, Кобаяси** (Kobayashi Yasuji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 800—803 (японск.)

34915. **Исследование структуры полиамидов, особенно найлона-6. Кеслер** (Investigation into the structure of polyamides, especially of nylon-6. Kessler J. Ch. F., Jr), Plastics Inst. Trans. and J., 1957, **25**, № 62, 281—310 (англ.)

Проведено феноменологич. рассмотрение проблемы образования сферолитов при кристаллизации полиамидов. Приведены снимки сферолитных образований, полученные при помощи поляризационного микроскопа для случая различным образом обработанных полиамидов (обработка при различных т-рах, охлаждение с различной скоростью и т. п.). Особое внимание уделено рассмотрению факторов, определяющих возникновение той или иной структуры в процессе произ-ва изделий из полиамидов методами инжекции расплавов, как-то: т-ры расплава, конструкции литьевой машины и т. п. Рассмотрено также влияние структуры на свойства получаемых изделий. Ю. Липатов

34916. **Строение солей диаминов и дикарбоновых кислот. Карапетян С. С.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 3, 396—397

Исследованы вискозиметрически в трикрезоле (I), криоскопически и рентгенографически гексаметилендиаммонийадипинат (II), -сукцинат, -азенаилат (III), -себацинат и ω-капролактам (IV). Соли нейтральны. В качестве величины, характеризующей длину цепи, использовалась приведенная вязкость $\eta_{пр} = \eta_{уд} / c$ ($c$ — конц-ия р-ра). С повышением $c$ увеличивается $\eta_{пр}$, при $c$=const высшие члены гомологич. ряда солей имеют большие значения $\eta_{пр}$, чем низшие; с увеличением т-ры $\eta_{пр}$ падает. Р-ры солей не подчиняются закону Рауля-Вант-Гоффа. Отсюда делается вывод, что в р-ре I соли имеют линейное строение и при увеличении $c$ повышается степень ассоциации. У IV отсутствует линейная ассоциация. Рентгенограммы II и III показали: 1) II — моноклинные кристаллы, $a$ 5,62 ± 0,05, $b$ 15,48 ± 0,12, $c$ 9,19 ± ± 0,05A, β 114°30′, $n = 2$, ф. гр. $P2_1/n$; молекулы с центром инверсии; 2) III — ромбич. кристаллы, $a$ 5,02 ± ± 0,03, $b$ 17,81 ± 0,11, $c$ 22,45 ± 0,16A, $n = 4$, ф. гр. *Pbcn*, молекула обладает осью 2-го порядка. Из геометрич. анализа вытекает, что кристаллы солей построены из чередующихся параллельных цепей к-ты и гексаметилендиамина, которые линейны (плоские распрямленные зигзаги). О. Гайсинская

34917. **Молекулярное движение в полиэтилене. МакКолл, Сликтер** (Molecular motion in polyethylene. McCall D. W., Slichter W. P.), J. Polymer Sci., 1957, **26**, № 113, 171—186 (англ.; рез. нем., франц.)

Проведено сравнительное исследование двух образцов полиэтилена: сильно разветвленного, полученного полимеризацией под давлением (I), и линейного образца, полученного методом ионного катализа (II). Главный метод изучения — ядерный магнитный резонанс. Были сняты резонансные кривые, измерена их ширина и определены вторичные моменты при т-рах от 80 до 410° К. Кроме того, измерялись дифракция рентгеновских лучей в области т-р от 300 до 400° К, диэлектрич. потери при комнатной т-ре и частоте от $10^3$ до $10^8$ *гц* и коэф. диффузии *н*-гексана и бензола. Показано, что кристалличность II сохраняется вплоть до т-ры плавления полимера в массе, а вращение цепей полимера, связанных в кристаллиты, является довольно ограниченным даже в области т-р, предшествующих плавлению. Вращение цепей внутри кристаллитов у I более свободное, вероятно, вследствие дефектов решетки, возникающих при включении в область кристаллита узлов разветвления полимера. Кристалличность в I исчезает при гораздо более низких т-рах, чем во II. Наблюдается интенсивное движение сегментов цепи макромолекулы в пределах аморфной фазы I и II, хотя при данной т-ре более свободным движением обладает I. Измерение диффузии в полимер небольших молекул *н*-гексана и бензола и другие данные однозначно указывают на то, что аморфную фазу в полимере следует считать вязкой жидкостью, даже при т-рах значительно ниже области плавления полимера. Энергия активации и частотный фактор для движения цепей в аморфной фазе хорошо согласуются с данными, полученными ранее методами диэлектрич. потерь и механич. релаксации. В. Купцов

34918. **Кинетика кристаллизации ненасыщенного полиэтиленадипината. Рассмотрение, основанное на росте сферолитов с двумя пространственными центрами кристаллизации. Такаянаги, Накао, Матида,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 5, 549—561 (японск.)

34919. **Кинетика роста сферолитов в высокополимерах. Бернетт, Мак-Девит** (Kinetics of spherulite growth in high polymers. Burnett Bruce B., McDevit W. F.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 10, 1101—1105 (англ.)

Методом киносъемки с микроскопом измерены скорости роста сферолитов в найлоне 6 и найлоне 66 при т-рах на 38—141° ниже т-ры плавления. Найдено, что при постоянной т-ре радиус сферолита возрастает с постоянной скоростью. Константа скорости роста $G$ зависит от т-ры, имея невысокие значения вблизи т-ры плавления и при комнатных т-рах и обладая максимумом в промежуточной области. Наблюдаемая зависимость размера сферолита от времени и отрицательный температурный коэф. скорости роста вблизи т-ры плавления показывают, что процесс роста является процессом, управляемым диффузией, но есть, очевидно, результат последовательного образования двумерных центров кристаллизации на поверхности сферолита. Предполагается, что скорость роста определяется частотой образования последовательных монослоев на поверхности растущего сферолита; при этом завершение роста монослоя протекает с большей скоростью, чем образование нового монослоя. На основе этого предположения может быть вычислена температурная зависимость скорости роста сферолитов, даваемая соотношением: $\lg (G / T) = \lg G_0 - A / T - BT_m / T (\Delta T)$; $A = E_D / 2{,}3k$; $B = \pi l \sigma^2_S / 2{,}3k (\Delta h_u)$, где $G_0$ — константа, $E_D$ — кажущаяся энергия активации вязкого течения, $l$ — толщина монослоя (определяемая рентгенографически), $\sigma_S$ — свободная поверхностная энергия на единицу площади, $\Delta h_u$ — теплота плавления на единицу объема звена цепи, $T_m$ — т-ра плавления, $\Delta T = T_m - T$, $T$ — т-ра опыта. Это ур-ние описывает экспериментально наблюдаемую зависимость $G$ от $T$. Принимая для найлона 6 $T_m = 232°$ и определенные значения для $l$ и $\Delta h_u$, авторы вычислили значения $E_D = 17\,900$ *кал/моль* и $\sigma_S = 18{,}1$ *эрг/см²*. Соответствие эксперим. и теоретич. кривой и правильный порядок вычисленных величин $E_D$ и $\sigma_S$ показывают, что механизм двумерного образования центров кристаллизации удовлетворительно объясняет температурную зависимость скорости роста сферолитов. Ю. Липатов

34920. **Рассеяние света в кристаллических полимерах. I. Образование и плавление кристаллической фазы в хлоропреновом каучуке. Трапезнико**

ва О. Н., **Смирнова Г. Е.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 6, 631—637

Определены индикатрисы деполяризованной и поляризованной компонент рассеянного света от пленки из полихлоропренового каучука в процессе его кристаллизации и плавления. Показано, что на индикатрисе рассеяния в ходе кристаллизации возникают максимумы, составляющие угол 4°—6° с направлением падающего пучка; общая интенсивность рассеяния значительно (в 15—20 раз) возрастает, форма индикатрисы становится менее вытянутой, что указывает на уменьшение размеров кристаллитов. В процессе плавления не происходит изменения формы индикатрисы и не наблюдается уменьшения боковых максимумов, рост которых характеризует увеличение содержания кристаллич. фазы. Отсутствие изменений формы индикатрисы имеет место вплоть до т-ры плавления; изменяется только общая интенсивность светорассеяния. Авторы полагают, что при плавлении изменяется не содержание кристаллич. фазы, а качество кристаллич. решетки одновременно во всех кристаллитах. Указывается, что изменение интенсивности рассеяния под каким-либо одним углом не может быть характеристикой степени кристалличности, так как рост интенсивности различен в разных направлениях; наоборот, наблюдаемое при плавлении уменьшение интенсивности рассеяния может служить мерой приближения к аморфному состоянию. Из угловой зависимости интенсивности рассеяния по ф-ле 1-го приближения для шаровых частиц (Шифрин К. С. Рассеяние света в мутной среде. М.—Л., ГИТТЛ, 1951, стр. 237) вычислены размеры рассеивающих свет частиц; эти размеры согласуются с определенными по микрофотографии размерами сферолитов.

Ю. Липатов

34921. **Модель молекулы аморфных высокополимеров и переход второго рода. Ямамото,** Кагаку, 1957, Прилож. № 3, 150—158 (японск.)

Обзор. Библ. 31 назв.

34922. **Температуры плавления и стеклования высокополимеров. Уэмацу** (Vematsu Ichitaro), Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 750—756 (японск.)

34923. **Температура перехода 2-го рода для триацетата целлюлозы. Накамура** (Nakamura Koichi), Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 830—833 (японск.)

34924. **Температура перехода поливинилового спирта и поливинилцианоэтилэфира. Ито, Сэкигути, Нэгиси** (Itō Hēhachirō, Sekiguchi Ichirō, Negishi Michiharu), Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 834—837 (японск.)

34925. **Проблемы твердых высокополимеров. Фурукава,** Кагаку, 1957, Прилож. № 3, 135—138 (японск.)

Обзор. Библ. 9 назв.

34926. **Водородная связь у высокополимерных электролитов в твердом состоянии. Собуэ, Табата** (Sobue Hiroshi, Tabata Yoneho), Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 983—986 (японск.)

34927. **Механика высокомолекулярных соединений. Исихара,** Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 10, 63—67 (японск.)

34928. **Замечания по молекулярной теории вязкоупругости полимеров. Миякэ** (A note on the molecular theory of viscoelasticity of polymers. Miyake Akira), J. Polymer Sci., 1957, **26**, № 113, 239—240 (англ.)

На основании подробного рассмотрения обобщенного ур-ния Кирквуда (РЖХим, 1954, 33985) показано, что согласие между результатами теории конфигурационной диффузии полимерных цепей (РЖХим, 1956, 71849), основанной на этом ур-нии, и мол. теории вязкоупругости полимеров (РЖХим, 1956, 16308) не случайно, если предположить, что детерминант метрич. тензора конфигурационного пространства и коэф. диффузии $D^{\alpha\beta}$ не зависят от конфигурационной характеристики $q^{\alpha}$. Автор предлагает также учитывать влияние запутывания цепей и другие гидродинамич. взаимодействия на константу трения, соответственно изменяя $D^{\alpha\beta}$.

И. Вишняков

34929. **Метод определения вязко-упругих свойств высокополимеров. Курибаяси.** Нагоя-сирицу дайгаку якугаку-бу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1953, № 1, 6—10 (японск.)

34930. **Вязко-упругие свойства поперечно-связанных волокон шелка. Токита, Канамару** (Tokita Noboru, Kanamaru Kisou), Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 824—830 (японск.)

34931. **Динамические механические свойства поли-*н*-гексилметакрилата. Чайлд, Ферри** (Dynamic mechanical properties of poly-*n*-hexyl methacrylate. Child William C., Jr, Ferry John D.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 4, 389—399 (англ.)

Исследованы динамич. механич. свойства поли-*н*-гексилметакрилата в области частот 15—2400 *гц* и т-р 5—125°. Логарифмич. зависимости приведенных к 100° значений составляющих комплексной податливости $J'_p$ и $J''_p$ могут быть приведены к общей кривой с применением обычного фактора приведения $a_T$, идентичного для $J_p'$ и $J_p''$, за исключением области 15—50° для $J_p'$ и 105—125° для $J_p''$. Значение $a_T$ дается ур-нием Вильямса — Ланделла — Ферри $\lg a_T = -c_1^0(T - T_0)/(c_2^0 + T - T_0)$ с параметрами $c_1^0 = 9{,}80$ и $c_2^0 = 234{,}4$ для $T_0$ 373,2°K. Принимая за стандартную т-ру т-ру стеклования $T_g = 268°$ K, авторы вычислили значения относительного свободного объема при $T_g$, $f_g = 0{,}025$ и коэф. термич. расширения $a_f = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$. Полученные данные обработаны аналогично данным по поли-*н*-бутилметакрилату (РЖХим, 1958, 10181) исходя из предположения о наличии α- и β-механизмов движения цепей. Вычисленная из температурной зависимости $\alpha_T\beta$ кажущаяся энергия активации для β-механизма, $\Delta H = 13$ *ккал/моль*, т. е. с увеличением длины боковой цепи $\Delta H$ уменьшается. Спектры распределения времен релаксации и запаздывания для α-механизма аналогичны спектрам для других метакриловых полимеров, хотя с возрастанием длины боковой цепи спектр для α-механизма сдвигается в сторону более коротких времен и максимум становится шире и ниже. Из спектров распределения времен релаксации и запаздывания вычислен мономерный коэф. трения. Его логарифм равен —5,21 при 100° и 2,63 при —5°. При т-рах стеклования коэф. трения для полиэтил-, поли-*н*-бутил- и поли-*н*-гексилметакрилатов находятся в отношении 4000 : 13 : 1, хотя свободные объемы их при т-ре стеклования почти одинаковы. Это показывает, что с ростом длины боковой цепи движение молекул облегчается.

Ю. Липатов

34932. **Изменение динамического упругого модуля органических стекол с температурой при двух частотах. Крофорд** (The variation with temperature of the dynamic elastic moduli of an organic glass at two frequencies. Crawford S. M.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 11, 1045—1048 (англ.)

Измерен динамич. модуль сдвига и скорость распространения продольных волн в 2′-гидрокси-4,4,6,5′-метаметилфлаване при т-рах 0°—100° и частотах 4 и

20 *Мгц*. Установлено, что вещественная часть модуля изменяется во времени, причем релаксация происходит при более высокой т-ре при 20 *Мгц*. При каждой т-ре время релаксации имеет порядок периода приложенного напряжения. Вещественная часть модуля всестороннего сжатия не зависит от частоты, но изменяется с т-рой. Результаты сопоставлены с аналогичными результатами автора, полученными ранее (РЖХим, 1955, 20722; 1957, 62998). Ю. Липатов

34933. **Механические свойства высокополимеров. VI. Спектр релаксации полиметилметакрилата. VII. Релаксация напряжения при кручении полиметилметакрилата. Наканэ, Хидэсима, Иваянаги** (Nakane Heinosuke, Hideshima Teruo, Iwayanagi Shigeo), Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts. Scient. Res. Inst., 1956, **32**, № 4, 111—114; № 5, 140—145 (японск.)

34934. **Частотная и температурная области дисперсии у высокополимеров. Оноги, Уи** (Onogi Shigeharu, Ui Kyuzaburo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 819—824 (японск.)

34935. **Диэлектрические и динамические механические свойства поликапроамида. Кавагути** (Kawaguchi T.), Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co, 1957, **12**, № 2, 48—51 (японск.; рез. англ.)

Установлена корреляция динамич. и диэлектрич. свойств поликапроамида в широком температурном интервале (от —60 до 200°). В изученном интервале т-р наблюдаются области дисперсии при —45 и 80°. Возникновение высокотемпературной области дисперсии объясняется наличием водородных связей, другая область дисперсии связывается с дипольным взаимодействием между амидными связями.

Резюме автора

34936. **Вязко-упругие свойства высококонсистентного асфальта. Браун, Спаркс, Смит** (Viscoelastic properties of a high-consistency asphalt. Brown A. B., Sparks J. W., Smith F. M.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 3, 283—293 (англ.)

Экспериментально изучены ползучесть при разных нагрузках, восстановление и релаксация напряжения при разной (от 10 до $10^4$ сек.) продолжительности ползучести. На основании эксперим. кривых временной зависимости ползучести и восстановления найдены значения условно-мгновенного модуля упругости ($6 \cdot 10^7$ *дн/см²*), истинной вязкости ($2 \cdot 10^{11}$ *пуаз*) и для четырех механизмов спектра времен запаздывания значения модулей конфигурационной упругости (от $14 \cdot 10^7$ до $0,7 \cdot 10^7$) и вязкости упругого последействия (от $5 \cdot 10^8$ до $2 \cdot 10^{10}$). Вычисленные из этих величин по известным ур-ниям механики высокополимеров значения ползучести, восстановления и релаксации напряжения для разных промежутков времени достаточно хорошо совпадают с результатами прямых определений. Исследование показывает, что при всей сложности реологич. свойств асфальта его поведение может быть описано так же просто, как поведение материалов, обладающих ньютоновской вязкостью и гуковской упругостью. С. Гликман

34937. **О ползучести и релаксации. Гопкинс, Хамминг** (On creep and relaxation. Hopkins I. L., Hamming R. W.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 8, 906—909 (англ.)

Показано, что ур-ния Гросса (Gross B. Mathematical structure of the theories of viscoelasticity. Paris, Hermann and Cie, 1953) $\int_0^t \varphi(t-\tau)\psi(\tau)d\tau = t$, $\int_0^t \varphi(\tau) \times \psi(t-\tau)d\tau = t$, выведенные на основании принципа суперпозиции Больцмана и связывающие функцию ползучести $\varphi(t)$ с функцией релаксации $\varphi(t)$, могут быть решены в численном виде относительно одной из функций, если другая функция дана в табличной форме. Используя релаксационные данные Тобольского и Катэиффа (РЖХим, 1956, 54650) для полиизобутилена, полученные при 25°, вычисляют функцию ползучести. Проверкой совместности функций показано: 1) при $t = 0$ наклон $\varphi(t)$ противоположен наклону $\psi(t)$, 2) неравенство $\varphi(t)\psi(t) \leqslant 1$ удовлетворяется во всем изученном интервале времени, 3) функция ползучести удовлетворительно приближается к независимо вычисленной асимптоте.

А. Моисеев

34938. **Исследования в области химической релаксации твердых высокополимеров. Кисимото**, Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, **13**, № 8, 560—566 (японск.)

Обзор. Библ. 35 назв.

34939. **Зависимость механических свойств гуттаперчи от степени структурирования и температуры. Соголова Т. И., Айходжаев Б. И., Каргин В. А.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 10, 2340—2350 (рез. англ.)

В интервале т-р 20—60° исследованы механич. свойства гуттаперчи (I) в зависимости от степени ее структурирования. Последнее осуществлялось путем введения серы при 143° и 3 *кг/см²*. Показано, что по мере увеличения содержания S в I механич. свойства I приближаются к свойствам аморфных каучукоподобных полимеров, что особенно заметно для I с содержанием связанной 4,7%. Поскольку такие свойства кристаллич. полимеров, как прочность, модуль, форма кривой растяжения, определяются наличием кристаллов, то значительное изменение указанных свойств связано с тем, что возникновение поперечных связей приводит к уменьшению степени кристалличности; это подтверждается кривыми микрофотометрирования рентгенограмм и сорбционными данными. При повышении т-ры до т-ры плавления кристаллов (55°) для структурированной I сохраняется форма кривой растяжения, характерная для кристаллич. полимеров. Для аморфной I с содержанием 4,7% при повышения т-ры не наблюдается резкого изменения механич. свойств. Таким образом, механич. свойства структурированной I определяются ниже т-ры плавления наличием кристаллов, выше т-ры плавления свойства структурированной I определяются числом поперечных связей. Исследовано также влияние поперечных связей на механич. свойства I при повторных деформациях. Установлено также, что для I, вулканизованной при 143°, находящейся в кристаллич. состоянии, при каждой т-ре имеются дозировки связанной серы, при которых характерный для кристаллич. полимеров комплекс механич. свойств сочетается с повышенным значением деформируемости.

Ю. Липатов

34940. **Некоторые опыты по изучению механического двулучепреломления пластических материалов. Персо, Бонне** (Quelques expériences de biréfringence mécanique des plastiques. Persoz B., Bonnet J.), Cahier Groupe franç. études rhéol., 1956, **1**, № 2, 6—10 (франц.)

Исследованы величина и знак двулучепреломления некоторых полиамидов и полиэфиров, возникающего под влиянием механич. нагрузки. Значения коэф. Брюстера для образцов найлона и смолы «рильсан» положительны и убывают со временем и с увеличением т-ры при постоянном растяжении, но возрастают со временем и с увеличением т-ры при постоянной нагрузке, что объясняется обычными изменениями сил межмолекулярного взаимодействия в зависимости от внешних условий. В случае полиэфиров типа «ламинак» (сополимер стирола и фталомалеата пропиленгликоля) наблюдается инверсия знака двулуче-

преломления после снятия нагрузки при данной степени растяжения при разных т-рах, что объясняется, по мнению авторов, наличием в полимере двух фаз — малочувствительной к т-ре сшитой части и линейной термопластичной части, относящихся по-разному к внешним воздействиям. Н. Платэ

34941. **Влияние химической структуры на двойное лучепреломление высокомолекулярных веществ.** Майер, Дворак (Einfluß der chemischen Struktur auf die Doppelbrechung makromolekularer Stoffe. Majer J., Dvorak J.), Kunststoff — Rundschau, 1957, 4, № 8, 345—348 (нем.)

Исследовано двойное лучепреломление в некоторых блок-полимерах и сополимерах с высоким значением эластич. модуля при нагрузках $10^4$ *кг/см²* и 20—25°. Экспериментально определена фотоупругая постоянная $K$, которая связана с деформационным двойным лучепреломлением $[\Delta/\lambda]$, величиной нагрузки $S$ и толщиной образца $t$ следующим соотношением: $K = St/[\Delta/\lambda]_g$. Поскольку зависимость $K$ и механич. параметров образца от средней степени полимеризации совершенно одинакова по характеру, то делается вывод, что $K$ есть линейная функция эластич. модуля. Показано, что в случае пространственносшитых полимеров $K$ мало зависит от густоты сетки. Более резкое влияние на $K$ оказывает природа мономера; при наличии в нем бензольного кольца $K$ резко уменьшается; в некоторых полиэфирах (напр., циклогексилового спирта и метакриловой к-ты), лишенных подвижных электронов, $K$ имеет очень большую величину. Найденные эмпирич. соотношения между $|K|$, показателем преломления и поляризуемостью, отнесенной к мол. объему, имеют полуколич. характер. В случае сополимеров, каждый компонент вносит свою долю в общую величину $K$, согласно эмпирич. ф-ле: $K = K_1 \cdot K_2/X_1K_2 + X_2K_1$, где $X_1$ и $X_2$ — вес. % компонентов, а $K_1$ и $K_2$ — соответствующие постоянные. Общее теоретич. рассмотрение проблемы не выходит за рамки общего ур-ния Лорентц — Лоренца, но полученное при этом выражение для $K$ давало величины значительно меньшие, чем это было определено экспериментально. В. Кушнер

34942. **Исследование двойного лучепреломления термически упрочненных поликапролактамовых волокон.** Урбанчик (Badanie dwójłomności optycznej termicznie utrwalonych monofilamentów polikaprolaktamowych. Urbańczyk G. W.), Przem. włókienniczy, 1957, 11, № 3, 115—117 (польск.)

Двойное лучепреломление (ДЛП) поликапролактамовых волокон (ПКЛВ) изучалось с помощью поляризационного микроскопа в монохроматич. свете ($\lambda_{(макс)} = 556$ *мμ*). ДЛП вычислялось по ф-ле $\varphi = n \cdot \lambda/1000d$ (1), где $n$ — кол-во интерференционных полос, $\lambda$ — длина волны монохроматич. луча в *мμ*, $d$ — толщина волокна в μ (брались волокна толщиной 260—350 μ). Кол-во интерференционных полос определялось по Е. Ф. Гурни методом «волокно — клин» (Gurnee E. F. Praca zbiorowa — «Len, konopie, wełna». Poznań, 1947). Метод не требует сложной аппаратуры и дает возможность определять величину изменения ДЛП в толще волокна. Найдено, что ДЛП поликапролактамового волокна зависит от того, как проводилось термич. упрочнение волокон. Автор делает вывод об оптич. однородности изучаемых ПКЛВ. Э. Мацеевская

34943. **Диэлектрические свойства кристаллических полиэфиров.** Такаянаги, Ириэ, Тэранака (Takayanagi Motowo, Irie Fujio, Teranaka Ryoji), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 700—794 (японск.)

34944. **Диэлектрические свойства полиэтиленгликолей при микроволновых частотах.** Кондзуми (Dielectric properties of polyethylene glycols at microwave frequencies. Koizumi Naokazu), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 625—630 (англ.)

Комплексные диэлектрич. постоянные $\varepsilon^*$ моно-, ди-, три-, тетра- и гексаэтиленгликолей в жидком состоянии измерялись при частотах 1,43, 9,73, 18,7 тыс. *Мгц* при т-рах 5—50°. Параметры диэлектрич. релаксации для этих гликолей были рассчитаны по $\varepsilon^*$ и статич. диэлектрич. постоянным $\varepsilon_0$ согласно правилу круговой дуги (Cole K. S., Cole R. H., J. Chem. Phys., 1941, 9, 314). Показано, что времена диэлектрич. релаксации $\tau$ слабо зависят от степени полимеризации $P$ в этом ряду и равны при 20° $\sim 10^{-10}$ сек. $\tau$ максимально для $P = 2$ слегка уменьшается при повышении $P$. Этот неожиданный результат, очевидно, связан с гибкостью цепочек гликолей, обусловленной внутренним вращением вокруг C — O скелетных связей, благодаря чему оказывается возможной частичная и независимая ориентация OH-групп на концах мол. цепи в случае высших гликолей. $\lg \tau$ в пределах 20—50° является линейной функцией обратной абс. т-ры. С. Френкель

34945. **О диэлектрических свойствах пластифицированных поливинилхлоридов.** Каваи, Масудзава, Йосида (Kawai E., Masuzawa T., Yoshida T.), Дэнки гаккай дзасси, J. Inst. Electr. Engrs Japan, 1956, 76, № 9, 1076—1078 (японск.)

34946. **Определение диэлектрической постоянной целлюлозы, глюкозы и клеточного вещества естественной древесины в области высоких частот.** Трапп, Пунгс (Bestimmung der dielektrischen Werte von Cellulose, Glukose und der Zellsubstanz von Naturholz im großen Frequenzbereich. Trapp W., Pungs L.), Holzforschung, 1956, 10, № 3, 65—68 (нем.; рез. англ.)

Изучены диэлектрич. свойства клеточного в-ва естественной древесины, целлюлозы и глюкозы в области частот $10^2$—$10^{10}$ *гц* при 20°. В исследованных образцах воздух был заменен инертными по отношению к целлюлозе в-вами с диэлектрич. постоянной (ДП), близкой к ДП клеточного в-ва (напр., парафином, воском). Установлено, что при вычислении ДП по ф-ле Ротера — Лихтенекера для смесей сосновой и буковой древесины пригоден показатель $K = 1/3$. Клеточные в-ва сосны и бука приближенно сходны по своим диэлектрич. свойствам. Ю. Вендельштейн

34947. **Феноменологическая реология высокомолекулярных соединений и молкулярная теория.** Ямамото, Кагаку, 1956, 26, № 2, 59—64 (японск.)

34948. **Капиллярное течение расплава полиэтилена. Фотографическое изучение разрыва расплава.** Торделла (Capillary flow of molten polyethylene a photographic study of melt fracture. Tordella J. P.), Trans. Soc. Rheology, 1957, 1, 203—212 (англ.)

Для выяснения причины искажения формы и разрыва струи полимера, выдавливаемой из капиллярной трубки при давлениях и скоростях течения выше предельного, проведены опыты со спец. стеклянным реометром. Видимость формы потока достигалась введением в полиэтилен частичек наполнителя, имевших размер 25—50 меш и состоявших из композиций, в состав которых входило либо 25%, либо 1% сажи. Изучение фотографий показало, что при скоростях ниже предельной в ламинарном потоке «мягкие» частицы вытягиваются в ленты, которые утоньшаются при вхождении расплава в капилляр, а при скоростях выше предельной — разрываются. Соотношение между предельной скоростью течения, вязкостью и радиусом капилляра не соответствует критерию Рейнольдса. Это исключает объяснение явления турбулентностью. Наблюдаемые явления свидетельствуют о правильности первоначально высказанной автором гипотезы

(РЖХим, 1957, 1138) о том, что неправильность и нестационарность потока должны быть приписаны изломам и разрывам расплава при вхождении его в капилляр. С. Гликман

**34949. Природа разрыва при растяжении. Грантфест** (The nature of tensile rupture. Gruntfest I. J.), J. Polymer Sci., 1955, 18, № 90, 449—454 (англ.; рез. нем., франц.)

Сделана попытка связать разрывные свойства материалов с их упругими и вязкостными характеристиками. Найдено, что если материал несжимаем и подчиняется закону Гука, то разрывное напряжение равно модулю. Этот вывод применим к пластифицированным поливинилхлориду и полиметилметакрилату и к ацетату целлюлозы. Если напряжение $S$ связано с удлинением $l$ соотношением $S = a_n (l-1)^n$, где $a_n$ — упругая постоянная, то для разрывного удлинения $l = 1/(1-n)$ $(n<1)$. Полученные соотношения пригодны только для случая изотермич. характера разрыва. Разброс разрывных характеристик каучуков отчасти может быть объяснен различными степенями неизотермичности разрыва. Т. Хазанович

**34950. Радиальное распределение степени полимеризации целлюлозы в одиночной нити искусственного шелка. Окадзима, Кикути, Ватанабэ,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 704—710 (японск.)

**34951. Анализ поливинилхлоридных пластмасс по инфракрасным спектрам. Хагетхорн, Кестерен** (Infrarood-spectraalanalyse van PVC-weekmakermengsels. Hagethorn N. E. M., Kesteren J. P. I.), Plastica, 1956, 9, № 8, 448—454 (голл.; рез. англ., франц., нем.)

Изучалась применимость ИК-спектров для идентификации пластификаторов и некоторых других компонентов поливинилхлоридных пластмасс известного состава с помощью спектрофотометра Бекмана. Найдено, что в случае более сложных смесей идентификация некоторых компонентов по ИК-спектрам невозможна. Возможности анализа возрастают, если одновременно с ИК-спектрами использовать УФ-спектры. Э. Мацеевская

**34952. Физико-химические исследования нитроцеллюлозных клебемасс. Дерко** (Badania fizyko-chemiczne lepików nitrocelulozowych. Derko Halina), Elektronika, 1956, 2, № 6-7, 254—264 (польск.)

Дается общая характеристика нитроцеллюлозных клебемасс (НЦК), применяемых при произ-ве электронных ламп в качестве составных частей изоляционных и эмиссионных паст и для защитных покрытий. Описывается методика измерения физ.-хим. параметров НЦК и р-рителей: уд. веса, вязкости, поверхностного натяжения, уд. сопротивления, диэлектрич. постоянной и т. д. Указывается влияние этих параметров на свойства НЦК. Э. Мацеевская

**34953. Об идеальных запирающих материалах. Прагер** (On ideal locking materials. Prager William), Trans. Soc. Rheology, 1957, 1, 169—175 (англ.)

Исследование посвящено механике «запирающих» материалов, которые по своему поведению противоположны пластич. твердым телам. В отличие от последних, продолжающих деформироваться после достижения предельного напряжения сдвига и потому называемых «мягкими», твердые «запирающие» материалы по достижении некоторого предельного растяжения перестают деформироваться, тогда как напряжение возрастает. Рассматривается проблема о граничных условиях, при которых часть поверхности тела, состоящего из идеального запирающего материала, испытывает смещения, а остальная часть свободна от действия поверхностных сил. Даются теоремы, определяющие пределы поверхностных смещений, вызывающих запирание. В качестве примера подробно рассматривается радиальная деформация полой сферы из идеального запирающего материала, заключающей в себе жесткую сферу, радиус которой равен внутреннему радиусу полой сферы. С. Гликман

**34954. Физические свойства фтороуглеродных смол. 2. Нисиока** (Nishioka Atsuo), Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1956, 25, № 12, 475—479 (японск.)

Обзор. Библ. 15 назв. Часть 1 см. РЖФиз, 1957, 4143.

**34955. О цепной полимеризации. Имото,** Оцу, Кагаку, 1957, Прилож. № 3, 13—41 (японск.)

Обзор. Библ. 60 назв.

**34956. Радиационная химия высокомолекулярных соединений. Сида,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 8, 623—631 (японск.)

Обзор. Библ. 40 назв.

**34957. Изотактические полимеры. Натта** (Isotactic polymers. Natta G.), Chemistry and Industry, 1957, № 47, 1520—1530 (англ.)

Обзор. Библ. 20 назв.

**34958. Полимеризация в неводных растворах. Асами,** Кобунси, 1957, 6, № 63, 307—313 (японск.)

Обзор. Библ. 25 назв.

**34959. Фотополимеризация винилбромида. II. Фотополимеризация винилбромида, растворенного в циклогексаноне, под влиянием постоянного облучения ультрафиолетовым светом. Крышевский** (Fotopolimeryzacja bromku winylu. II. Fotopolimeryzacja bromku winylu rozpuszczonego w cykloheksanonie pod wpływem nieprzerywalnego oświetlania światłem ultrafioletowym. Kryszewski Marian), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 147—164 (польск.; рез. англ.)

Дилатометрически исследована кинетика фотополимеризации (3130 А) винилбромида (I). Мол. вес полимеров определялся вискозиметрически в р-ре α-метилнафталина. Скорость фотополимеризации I пропорциональна конц-ии мономера и квадратному корню из интенсивности падающего света. Длина кинетич. цепи в основном определяется обрывом при столкновении полимерных радикалов; послесветовой полимеризации не наблюдается. Эффективность фотоинициирования близка к I. $k_p / k_0^{1/2}$ при 20° составляет 0,054 ($k_p$ и $k_0$ — константы скорости роста и обрыва цепи). Часть I см. РЖХим, 1956, 13103. S. Chudzyński

**34960. Полимеризация под действием радиоактивного излучения. Сугаи, Пурасутиккусу,** Japan Plastics, 1957, 8, № 5, 10—15 (японск.)

Обзор.

**34961. Инициирование полимеризации стирола на катоде. Ян, Мак-Юэн, Клейнберг** (Initiation of styrene polymerization at a cathode. Yang John Y., McEwen William E., Kleinberg Jacob), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5833—5834 (англ.)

Проведен электролиз NaJ в р-ре пиридина (I) в присутствии стирола (II) (Mg-электроды) и показано, что II при этом полимеризуется с образованием полимера, не содержащего N. По-видимому, инициирование р-ции в этом случае происходит за счет электронов, выделяющихся на катоде, а не за счет образующегося при электролизе металлич. Na. С целью проверки этого предположения определен элементарный состав полистиролов, образующихся при добавке II в электролит после окончания электролиза и к смеси металлич. Na и NaJ в пиридине. В последних двух случаях полимер содержит 0,94—1,07% N, что, по мнению авторов, связано с инициированием полимеризации анионом, образующимся при передаче электрона от металлич. Na к молекуле I. А. Праведников

**34962. Органические реакции при высоких давлениях. I. Полимеризация стирола. II. Полимеризация аллилацетата. Уоллинг, Пеллон** (Organic reac-

tions under high pressure. I. The polymerization of styrene. II. The polymerization of allyl acetate. Walling Cheves, Pellon Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4776—4782; 4782—4786 (англ.)

*I*. Исследована кинетика полимеризации стирола (I) в эмульсии при 40° и давл. 1—6000 *кг/см²* (эмульгатор — пальмитат K, инициатор — $K_2S_2O_8$). Принимая, что скорость эмульсионной полимеризации равна $V = k_pNM/2$, где $k_p$ — константа скорости р-ции роста, $N$ — число частиц в единице объема, $M$ — конц-ия мономера (Smith W. V., Ewart R. H., J. Chem. Phys., 1948, 16, 592), авторы рассчитали изменение $k_p$ с давлением и изменение объема при переходе из исходного состояния в переходное, равное — 11,5 *см³/моль*. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися в литературе данными о полимеризации I в массе при высоких давлениях (инициатор — перекись бензоила (II)). Сделан вывод, что возрастание скорости полимеризации и во 2-м случае связано главным образом с увеличением $k_p$. Указывается, однако, что одновременно происходит некоторое уменьшение константы скорости р-ции обрыва; при термич. инициировании возрастание скорости р-ции, кроме того, вызвано увеличением скорости инициирования. Исследование полимеризации I в р-ре $CCl_4$ (инициатор — II) показало, что величина константы скорости р-ции передачи цепи через $CCl_4$ практически не зависит от давления. В связи с этим авторами высказано предположение о том, что при полимеризации I в «массе» при высоких давлениях (инициатор — II) мол. вес образующегося полимера определяется передачей цепи через инициатор и мономер, причем константы скоростей передачи цепи через эти соединения имеют значения, близкие к значениям при атмосферном давлении.

*II*. Исследована кинетика полимеризации аллилацетата (III) в массе при 80° и давл. 1—8500 *кг/см²* (инициатор — II). При увеличении давления скорость р-ции возрастает по экспоненциальному закону (в 50 раз при давл. 8500 *кг/см²*). Порядок р-ции по инициатору при этом уменьшается от $\sim 1$ при атмосферном давлении до $\sim 0,5$ при давл. $> 5500$ *кг/см²*, что, по мнению авторов, связано с увеличением скорости передачи цепи от аллильного радикала к молекуле III. Уменьшение скорости распада II и увеличение средней степени полимеризации образующегося полимера при увеличении давления незначительно; последнее свидетельствует о том, что скорости р-ций роста и передачи цепи через мономер возрастают в одинаковой степени. А. Праведников

34963. **Полимеризация N-винилфталимида. Чиерник, Амброж, Фрейка** (Polymerace N-vinylftalimidu. Čiernik Ján, Ambrož Ludvik, Frejka Josef), Chem. průmysl, 1957, 7, № 9, 509—511 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исследована полимеризация N-винилфталимида в этилацетате и ацетоне и определено влияние т-ры, конц-ии мономера и инициатора (перекись бензоила) на скорость р-ции. Инициирование осуществляется не только перекисными радикалами, но и термически. Общая скорость полимеризации $V$, конц-ия инициатора $I$ и монометра $M$ связаны ур-ниями: $V = KI^{1/2}$ и $V = K'M^2$. Общая скорость полимеризации в среде этилацетата и ацетона значительно превышает скорость полимеризации в хлорсодержащих р-рителях. Резюме авторов

34964. **К вопросу о кинетике полимеризации трифторхлорэтилена в пентахлорэтане. Лазар, Радо** (Príspevok ku kinetike polymerizácie trifluórchlóretylénu v pentachlóretáne. Lazár M., Rado R.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 7, 383—389 (словацк.; рез. русск., нем.)

Исследована кинетика полимеризации трифторхлорэтилена в р-ре пентахлорэтана при 70—90°; инициатор — перекись бензоила. Показано, что скорость р-ции возрастает линейно с конц-ией мономера. Скорость инициирования (найдена методом ингибирования) определяется мономолекулярным распадом инициатора. Высказано предположение, что р-ритель принимает участие в р-ции инициирования. А. Праведников

34965. **Эмульсионная сополимеризация винилхлорида и винилацетата. Влияние соотношения компонентов реакции на молекулярный вес сополимера и общую скорость реакции. Кучера** (Vliv poměru reakčních komponent na molekulovou váhu kopolymeru a celkovou reakční rychlost kopolymerace vinylchloridu s vinylacetátem v emulsi. Kučera Miloslav), Chem. průmysl, 1957, 7, № 10, 561—564 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исследовано влияние соотношений винилхлорида (I) и винилацетата (II) на общую скорость р-ции сополимеризации и мол. вес сополимера. С увеличением содержания II в реакционной смеси общая скорость р-ции и мол. вес сополимера уменьшаются. Энергия активации полимеризации I для инициирующей системы персульфат K — персульфат гидразина равна 9,5 *ккал/моль*. Энергия активации при сополимеризации I — II равна 15,1 *ккал/моль*. Содержание Cl в сополимере, определенное экспериментально, несколько меньше, чем следует из теории. Вероятно, сополимеризация сопровождается отщеплением HCl. Резюме автора

34966. **Состав неионного эмульсионного сополимера акрилонитрила и метилакрилата. Утида, Нагао** (Uchida Moriya, Nagao Hideo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 633—635 (японск.)

Состав сополимера не зависит от конц-ии эмульгатора, а зависит только от состава мономера. Ли Мен-юн

34967. **О суспензионной полимеризации малых капель. Кайти** (Some considerations of suspension polymerization of minute droplets. Kaichi Shozo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 2, 241—245 (англ.); Сидзуока дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts. fac. engng shizuoka univ., 1956, № 7, 106—110 (англ.)

Предполагается, что при суспензионной полимеризации не выполняется условие равенства нулю или единице числа полимерных радикалов в капле. При этом предположении скорость и степень полимеризации увеличиваются при уменьшении размера капель. Х. Багдасарьян

34968. **Влияние объемной вязкости на скорость радикальной полимеризации в жидком состоянии. Мияма** (Miyama Hajime), Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1957, 11, № 5, 19—23 (японск.) Обзор. Библ. 19 назв.

34969. **Комплексообразование и структура цепи при полимеризации дивинила литийбутилом. Кропачев В. А., Долгоплоск Б. А., Николаев Н. И.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 3, 516—517

Для выяснения влияния продуктов окисления металлорганич. соединений, в частности Li-органических, на структуру цепи при полимеризации бутадиена изучено влияние $O_2$ на структуру полибутадиена. Установлено, что введение сравнительно небольших кол-в кислорода приводит к заметному увеличению числа звеньев 1,2 в полибутадиене за счет уменьшения содержания звеньев-1,4. По-видимому, происходит образование кислородсодержащих продуктов, дающих комплексы с Li-органич. соединениями, определяющие характер роста цепи. Аналогичное действие оказывают диалкилмоносульфиды, влияние которых было

изучено при полимеризации в отсутствие $O_2$. В случае применения диметилсульфида содержание звеньев 1,2 повышается с 12 до 68%, затем с увеличением длины цепи алкильной группы это влияние уменьшается. Для комплекса с алкилсульфидом принимается общая ф-ла $RM-S\langle^{R'}_{R''}$, где M — щел. металл, а R, R' и R'' — алкильные группы. Исследованная добавка непосредственно связывается с металлом металлорганич. соединения, поэтому она оказывает влияние на связь углерод — металл и, в конечном счете, на структуру полимера. Н. Мотовилова

**34970. Полимеризация изопрена в присутствии дисперсий лития и литийалкилов в тетрагидрофуране.** Се, Келли, Тобольский (Polymerization of isoprene with lithium dispersions and lithium alkyls using tetahydrofuran as solvent. Hsieh Henry, Kelley Donald J., Tobolsky Arthur V.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 240—242 (англ.)

При полимеризации изопрена (I) в тетрагидрофуране (10—25 об.%) в присутствии дисперсии Li (0,3 вес.%) или *н*-$C_4H_9Li$, *н*-$C_5H_{11}Li$ и *изо*-$C_5H_{11}Li$ (2 вес.%) при 0° — 60° и глубине превращения 100% молекулы полимера построены исключительно из звеньев, присоединенных в положении 1,2 (21—38%) и 3,4 (79—62%). Предполагается, что промежуточные продукты при полимеризации I с Li и с Li-алкилами имеют сходную природу. Т. Гриценко

**34971. Триэтилбор как инициатор виниловой полимеризации.** Фурукава, Цурута, Иноуэ (Triethylboron as an initiator for vinyl polymerization. Furukawa Junji, Tsuruta Teiji, Inoue Shohei), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 234—236 (англ.)

Акрилонитрил, метилметакрилат, винилхлорид и винилацетат в *н*-гексане полимеризуется в присутствии триэтилбора (I). Предполагается, что полимеризация протекает по карбанионному механизму; $H_2O$ не разлагает I. Обсуждается возможность получения линейных полимеров регулярного («голова к хвосту») строения и проведения полимеризации в водн. суспензиях. Т. Гриценко

**34972. Полимеризация некоторых фторсодержащих окисей олефинов.** Джонс, Стикни, Колман, Рауш, Лавлейс (Polymerization of some fluorine-containing olefin oxides. Jones F. B., Stickney P. B., Coleman L. E., Jr, Rausch D. A., Lovelace A. M.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 112, 81—88 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучалась способность к полимеризации соединений: $CF_3CHCHO(CH_3)$ (I), $CF_3CHCHO(C_2H_5)$ (II), $CF_3CHCO(CH_3)_2$ (III), $C_3F_7CHCHO(CH_3)$ (IV), $C_3F_7CHCHO(C_2H_5)$ (V), $C_3F_7CHCO(CH_3)_2$ (VI) в присутствии катализаторов от —70 до +140°. Катализаторы для I: $FeCl_3$, эфират $BF_3$, $BF_3$, KOH, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3$, $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$; для II — V: $FeCl_3$ и $AlCl_3$; для VI: $FeCl_3$. Полученные полимеры — низкомолекулярные масла. Наблюдается уменьшение склонности к полимеризации с увеличением степени замещения и сложности заместителей у ядра окиси этилена. Наибольшие выходы полимера и наибольшие мол. веса его наблюдаются при полимеризации I. При облучении γ-лучами $Co^{60}$ ($1,5 \cdot 10^6$ рентген) и в присутствии комплекса $FeCl_3$-окись пропилена I не полимеризуется. Т. Гриценко

**34973. Кинетика полимеризации нитроэтилена. II. Изучение молекулярных весов криоскопическим методом.** Вофси, Качальский (Kinetics of polymerization of nitroethylene. II. Study of molecular weights (by cryoscopic method). Vofsi D., Katchalsky A.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 127—139 (англ.; рез. нем., франц.)

Молекулярные веса полинитроэтилена, полученного в метилэтилкетоне при 20° в присутствии пиридиновых оснований, возрастают с увеличением исходной конц-ии мономера (0,445—1,630 *M*), мало зависят от конц-ии катализатора (0,047—0,0141 *M*) и его основности, возрастают с понижением т-ры от +20 и —20° (в ~2 раза). В дополнение к предложенному ранее механизму р-ции (часть I, РЖХим, 1956, 65163) рассмотрена р-ция передачи катализатора к молекуле мономера $CM^* + M \rightarrow P + CM^*$. В этом случае $1/P = k_0/k_pM + k_{пер}/k_p$, что согласуется с опытом. Графически найдено $k_p/k_0 = 1{,}22 \cdot 10^2$ *л/моль* и $k_p/k_{пер} = 17{,}4$. Определена величина $k_{ин}$ из ур-ния $k = k_{ин}k_p/k_0$ ($k$, $k_{ин}$, $k_p$, $k_0$ и $k_{пер}$ — соответственно константы общей скорости, инициирования, роста, обрыва и передачи к мономеру). Из данных по УФ-спектрам полимеров сделан вывод, что при обрыве (или передаче) цепи проходит замыкание молекулы полимера в цикл. Определена криоскопич. константа сукцинитрила (20,3 *град моль*$^{-1}$ *л*$^{-1}$). Т. Гриценко

**34974. Теория образования сетки при облучении полиэфиров.** Чарлсби (A theory of network formation in irradiated polyesters. Charlesby A.), Proc. Roy. Soc., 1957, A241, № 1227, 495—507 (англ.)

Высказано предположение, что высокие скорости сшивания при облучении ненасыщ. полиэфиров связаны с протеканием цепных радикальных р-ций полимеризационного типа, дана математич. обработка этой схемы. А. Праведников

**34975. Привитые сополимеры полиакриламида и натурального каучука, полученные с помощью ультрафиолетового света.** Остер, Сибата (Graft copolymer of polyacrylamide and natural rubber produced by means of ultraviolet light. Oster Gerald, Shibata Osamu), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 233—234 (англ.)

При облучении УФ-светом пленки из НК, содержащей бензофенон и находящейся в контакте с 40%-ным водн. р-ром акриламида, образуется привитый сополимер, что подтверждается гидрофильностью части пленки, бывшей в контакте с мономером. Эта часть пленки нерастворима ни в циклогексане, ни в воде. А. Праведников

**34976. Виниловая полимеризация. XXI. Полимеризация стирола в присутствии натурального каучука.** Миноура, Мори, Имото (Vinyl polymerization. XXI. Polymerization of styrene in the presence of natural rubber. Minoura Yuji, Mori Yayoi, Imoto Minoru), Makromolek. Chem., 1957, 24, № 3, 205—221 (англ.; рез. нем.)

Исследована кинетика полимеризации стирола (I) в присутствии НК при 50°; инициаторы — перекись бензоила (II), *бис*-(1-гидроксициклогексил)-перекись (III) и динитрил азодиизомасляной к-ты (IV). Скорость полимеризации подчиняется ур-нию $V = [k/(1 + AR)]M^{1/2}c^{0,5}$, где *M*, *c* и *R* — конц-ии мономера, инициатора и каучука, *K* — константа, *A* — величина, зависящая от конц-ии мономера (при полимеризации в массе $A = 0{,}534$). Исходя из обычных представлений о механизме привитой полимеризации, авторы вывели ур-ние для скорости р-ции, которое находится в согласии с опытом. Из данных о влиянии НК на мол. вес образующегося при р-ции полистирола рассчитана константа передачи цепи через НК $k_{(пер.)}/k_{(р.)} = (2{,}2—2{,}9) \cdot 10^{-3}$ ($k_{(р.)}$ и $k_{(пер.)}$ — константы скоростей р-ций роста и передачи цепи). Эффективность процессов, приводящих к образованию привитых полимеров (доля «привитого» полистирола) *F*, увеличивается при увеличении конц-ии НК и уменьшается

при увеличении конц-ии I и инициатора; показано, что к аналогичным выводам приводит и кинетич. рассмотрение р-ции привитой полимеризации. Указывается, что величина $F$ зависит от природы инициатора и увеличивается в ряду **IV < III < II**. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1958, 10196. А. Праведников

34977. **Фотохимические процессы в твердых телах. Кинетика свободнорадикальных реакций в найлоне. Форд** (Photochemical processes in solids: the kinetics of free radical reactions in nylon. Ford Roger A.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 3, 271—282 (англ.)

При облучении найлона (I) УФ-светом на воздухе в его спектре появляется полоса при 2900 А, интенсивность которой заметно увеличивается при хранении образца в темноте; повторное облучение быстро снижает интенсивность этой полосы до значения, наблюдавшегося непосредственно перед прекращением облучения. Для объяснения полученных результатов автором предложена следующая схема р-ций, протекающих при фотолизе найлона: $A + h\nu_1 \rightarrow B\cdot + C\cdot$; $B\cdot + M \rightarrow BM\cdot$ (1); $BM\cdot + h\nu_2 \rightarrow B\cdot + M$ (2), где A — найлон, B· и C· — свободные радикалы, M — молекула какого-то в-ва и BM· — группы, поглощающие свет при 2900 А. Протекание р-ции (1) в темноте приводит к увеличению интенсивности полосы при 2900 А при хранении; р-ция (2) снижает ее интенсивность при повторном облучении. Высказано предположение, что молекулой M в данном случае является молекула $O_2$ и, следовательно, группой BM· — перокси-радикал. При облучении I в вакууме наблюдается увеличение поглощения в области 2500—3000 А, но пика при 2900 А не наблюдается; при хранении облученного образца в темноте также происходит некоторое увеличение поглощения в указанной выше области. А. Праведников

34978. **Мостиковые реакции и реакции разложения. Имото, Оива,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 7, 478—481 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 41 назв. Х. Б.

34979. **Действие радиации на высокополимерные соединения. Амэмия, Данно, Сайто, Ватанабэ, Инокути,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 7, 826—833 (японск.)

Обзор. Библ. 43 назв.

34980. **Кинетика беспорядочной деградации полимеров. Тобольский** (The kinetics of random degradation of polymers: a résumé. Tobolsky A.), J. Polymer Sci., 1957, **26**, № 113, 247—251 (англ.)

Дан математич. анализ изменения во времени при деградации функции распределения полимера, среднего численного и среднего весового мол. веса. Рассмотрены различные начальные распределения. Х. Багдасарьян

34981. **Термическая деградация политрихлорфторэтилена. Радо, Лазар** (Tepelná degradácia polytrifluórchlóretylénu. Rado Rudolf, Lazár Milan), Chem. průmysl., 1957, **7**, № 8, 457—459 (словацк.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Методом весовых потерь и изменения характеристич. вязкости в зависимости от продолжительности деструкции изучен термич. распад политрифторхлорэтилена при атмосферном давлении и 340°. Предложен механизм цепной деградации, основанный на предположении о беспорядочном инициировании путем разрыва связей C—C. Развитие цепи заключается в отщеплении молекул мономера. Степень деполимеризации в основном определяется р-цией передачи цепи. Р-ция обрыва цепи протекает, вероятно, путем диспропорционирования. Из резюме авторов

34982. **Исследование полимеров методом теплового баланса. VIII. Сополимер винилацетат — винилхлорид и монохлорацетилированный поливиниловый спирт. Цурута, Цукун, Иноуэ** (Tsuruta Shiro, Tsukui Michio, Inoue Hiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 9, 1076—1078 (японск.)

Определены миним. т-ры разложения поливинилацетата 260° и поливинилхлорида 210°. Часть VII см. РЖХим, 1956, 71869 Ли Мен-юн

34983. **Новая техника для изучения фотоокислительного разрушения полимерных пленок. Миллер** (A new technique for studying photooxidative erosion of polymer films. Miller C. D.), J. Polymer. Sci., 1957, **24**, № 106, 311—314 (англ.)

Исследуемые полимеры приготавливают в виде тонкой пленки на хромированных предметных стеклах для микроскопа. Изменение толщины при воздействии $O_2$ и УФ-излучения наблюдают интерферометрически и определяют как функцию времени, спектр отражения выше свойственного ему интервала длин волн. Пленки готовились окунанием стекол в разб. р-р полимера в летучем р-рителе. После высушивания образцы закрывались черной бумагой с соответствующими отверстиями для пропускания луча света спектрометра. Приведены кривые зеркального спектра отражения. Максимумы и минимумы можно было оценивать визуально, но точность улучшалась тогда, когда места пик определяли геометрически и на этой основе рассчитывали толщину пленок. Б. Шемякин

34984. **Фотохимия полимерных пленок. Эджертон, Роч** (Photochemistry of polymer films. Egerton G. S., Roach A. G.), Nature, 1957, **180**, № 4578, 189—190 (англ.)

Целлюлозные и ацетилцеллюлозные пленки экспонировались Hg лампой низкого давления с излучением 2537 А в токе сухого $O_2$ и в токе сухого $N_2$ в кварцевых сосудах, в которых проводились измерения оптич. плотности (ОП) по спектру. ОП более повышалась в случае $N_2$, причем различие возрастало с увеличением экспозиции. У пленок из найлона и его N-метоксиметилпроизводного ОП была больше при облучении в $O_2$. Изменения других свойств полимерных пленок, по-видимому, не связаны с изменением ОП. У найлоновых пленок ОП изменялась сильно, а пластич. свойства — очень мало; у целлюлозных пленок наблюдалось обратное явление. Изменения пластичности значительно больше при облучении в $O_2$. После 270 час. облучения в $O_2$ ацетилцеллюлозная пленка превращалась в порошок; после 500 час. облучения в $N_2$ она сохраняла свойства пленки, хотя была очень ломкой. Приводятся в графич. форме данные о небольшом возрастании ОП при хранении пленок в темноте после экспонирования и о действии повторных экспонирований, которые вызывают быстрое падение ОП. Предполагается, что наблюдаемые явления связаны с образованием и рекомбинацией свободных радикалов. К. Мархилевич

34985. **О механо-химических процессах при действии ультразвука на растворы полистирола. Берлин А. А., Эльцефон Б. С.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 5, 667—668

Экспериментально исследовано действие ультразвука (частота 300 *кгц*, интенсивность 8 *вт/см²*) на р-ры полистирола. При озвучивании наблюдается деструкция и характеристич. вязкость полимера понижается. При этом возникают способные к соединению и присоединению йода макрорадикалы. Данные об ультразвуковой деструкции в атмосфере $N_2$ использованы для подсчета кол-ва разорванных связей и образовавшихся макрорадикалов. Озвучивание р-ров полистирола в мономере стирола, а также смеси полимера и мономера в бензольном р-ре показало возможность инициирования полимеризации возникающими при

озвучивании свободными радикалами. Присутствие воды резко активирует этот процесс. Б. Кудрявцев

**34986. Полимеризация некоторых соединений с двумя изопропенильными группами. Митин Ю. В., Глухов Н. А.,** Докл. АН СССР, 1957, **115,** № 1, 97—99

Синтезированы 1,4-диизопропенилбензол, 4,4'-диизопропенилдифенилметан, 4,4'-диизопропенилфенилэтан. Полимеризация этих соединений проводилась в р-ре толуола в присутствии $SnCl_4$ и HCl. Во всех случаях получены полимеры, растворимые в бензоле и его гомологах, в $CCl_4$ и $CS_2$ и нерастворимые в спиртах. Очищенные переосаждением полимеры представляют собой белые порошки с мол. в. 7000—780 000. Полимеры исключительно стойки к окислительной и термич. деструкции. Исследования ИК-спектров полученных в-в и 1,3,6-триметилиндана указывают на образование линейных полимеров типа $CH_2{=}C(CH_3)-(n\text{-}C_6H_4)-$ $-R-(n\text{-}C_6H_4)-C(CH_3){=}CH_2$, где R — атом или группа атомов, не реагирующих с катализаторами ионного типа. Н. Мотовилова

**34987. Полимеризация и сополимеризация N-винильных соединений. Сообщение 3. Синтез N-винилимидов янтарной, фталевой и нафталевой кислот. Николаев А. Ф., Ушаков С. Н.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1235—1238

Описан синтез винилфталимида, проходящий через следующие три стадии: 1) получение β-оксиэтилфталимида (I) из фталевого ангидрида и моноэтаноламина, 2) получение β-ацетоксиэтилфталимида (II) действием уксусного ангидрида на I и 3) пиролиз II при т-ре $\sim 600°$. По аналогичной схеме получены винилсукцинимид и винилнафталимид. Все описанные винилимиды растворимы в спиртах, кетонах, сложных эфирах, ароматич. и галоидсодержащих углеводородах, органич. к-тах и аминах. Они легко полимеризуются с образованием прозрачных и ограниченно растворимых продуктов с относительно высокой т-рой размягчения. При сополимеризации с винилацетатом, метилметакрилатом и стиролом могут быть получены продукты с разнообразными свойствами. Указаны условия проведения отдельных стадий синтеза. Определены следующие свойства: т-ра плавления, т-ра кипения при уменьшенном давлении (2—5 *мм* рт. ст.), бромное число и содержание N. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 61745. Н. Мотовилова

**34988. Полимеры и сополимеры N-1,1-дигидроперфтор алкилакриламидов. Кноблох** (Polymers and copolymers of N-1,1-dihydroperfluoroalkyl acrylamides. Knobloch Fred W.), **J. Polymer Sci., 1957, 25,** № 111, 453—464 (англ.; рез. франц., нем.)

С целью получения эластомеров, отличающихся одновременно термостойкостью и стойкостью к маслам и топливам, изучена полимеризация и сополимеризация соединений общей ф-лы $CH_2{=}CHCONR_1R_2$, где $R_1$ — 1,1-дигидроперфторалкильная группа, $R_2$ — водород или нефторированная алкильная группа. В качестве исходных соединений выбраны орторированные акриламиды: N-1,1-дигидротрифторэтилакриламид (I), N-1,1-дигидрогептафторбутилакриламид (II) и N-метильное, N-этильное, N-*н*-бутильное и изобутильное производные последнего. Гомополимеризация, доходящая до высокой конверсии, проводилась в массе, р-ре или эмульсии в отсутствие $O_2$; инициаторы — перекиси бензоила или персульфата K. В случае применения твердых мономеров полимеризация проводилась при т-рах выше точки плавления. Все полученные полимеры представляют собой термопластичные продукты, образующие бесцветные и прозрачные пленки и практически нерастворимые в обычных органич. р-рителях. Для *н*-бутильного производного II определены электрич. свойства до и после действия γ-излучения; образцы оставались бесцветными и прозрачными; снижение растворимости и увеличение хрупкости свидетельствуют о значительном структурировании. Полимеры не имеют резкой т-ры плавления, размягчение начинается при 100—140°. Фторированные акриламиды легко сополимеризуются с алкилакрилатами, фторалкилакрилатами, виниловыми эфирами и некоторыми диенами. Проведено фракционирование сополимеров I с *н*-бутилвиниловым эфиром и II с *н*-бутилакрилатом и исследованы вязкость и содержание N в отдельных фракциях. Авторы приходят к выводу, что указанные сополимеры имеют в основном линейную структуру. Н. Мотовилова

**34989. Получение и исследование свойств трехмерных полимеров алкилакрилатов и алкилметакрилатов. Дринберг А. Я., Яковлев А. Д.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30,** № 8, 1204—1214

Проведена полимеризация метил-, этил-, *н*-пропил-, *н*-бутил и *н*-октилметакрилатов и метил-, этил-, *н*-бутил- и *н*-октилакрилатов в р-ре толуола или уайт-спирита при 95—96° (инициатор — перекись бензоила (I)) и исследовано влияние прогрева на воздухе при 160—200° на свойства полученных полимеров (пленки толщиной 80—120 μ). При прогреве метакрилатов структурирование происходит при содержании в алкильной группе спирта, использованного для этерификации к-ты, трех или большего числа атомов C; аналогичные превращения в случае акрилатов наблюдаются уже при $C_2$. Скорость сшивания увеличивается при увеличении длины алкильной цепи (до $C_8$) и увеличении мол. веса используемого полимера. При прогреве массивных изделий структурирование происходит только с поверхности образца на глубину $\sim 150$ μ, однако введение в полимер I, *n*-хинондиоксима, гашеной извести (3—10%) позволяет осуществить структурирование в массе. Сшивание полимера приводит к увеличению содержания в нем полярных групп, о чем свидетельствует повышение растворимости в набухание в полярных р-рах, и к увеличению тепло- и термостойкости. Одновременно возрастает хрупкость полимера и падает его стойкость к истиранию. А. Праведников

**34990. Полимеризация непредельных кремнийорганических соединений под давлением. IV. Моно- и дисиланы. Коршак В. В., Полякова А. М., Сахарова А. А., Петров А. Д., Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г., Никишин Г. И.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2445—2449

С целью дальнейшего изучения влияния характера двойной связи и ее положения по отношению к атому Si исследована способность моно- и диалкенилсиланов к полимеризации. В качестве представителей моноалкенилсиланов выбраны алкилвинилсиланы (I) общей ф-лы $R_3SiCH{=}CH_2$. Показано, что I полимеризуются значительно легче, чем алкилаллилсиланы, с образованием очень вязких масел. Характер радикала в I оказывает влияние на р-цию полимеризации, причем установлено положительное влияние этильных групп. На примере кремнеолефинов подтвердились общие закономерности, известные для замещ. этиленов. При этом пространственные затруднения для производных Si увеличиваются; напр., α-триметилсилилстирол не полимеризуется даже в случае применения высокого давления, в то время как α-метилстирол под давлением образует стекловидный полимер. По тем же причинам при наличии нафтильного радикала полимеризация в твердые стекловидные продукты полностью не происходит. Из числа исследованных дисиланов склонность к полимеризации обнаружил только 1,2-*бис*-(триметоксисилил)-этилен; при замене метоксильной группы метильной полимеризации не наблюдалось. Изучались также кремнеолефины, содержащие галоид, причем было найдено, что атомы Cl, свя-

занные с Si, снижают способность к полимеризации. Часть III см. РЖХим, 1957, 44792. Н. Мотовилова

34991. **Полимеризующиеся производные спиртов с длинными цепями. Приготовление и характеристика сополимеров винилиденхлорида с алкилакрилатами.** **Джордан, Палм, Уитнауэр, Порт** (Polymerizable derivatives of long-chain alcohols. Jordan Edmund F., Jr, Palm William E., Witnauer Lee P., Port William S.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1695—1698 (англ.)

Проведена совместная полимеризация винилхлорида с бутил-, октил- и октадецилакрилатами (соответственно, I, II и III) в суспензии при 50° (эмульгатор — поливиниловый спирт и $MgCO_3$, инициатор — перекись бензоила) и исследованы свойства полученных полимеров. Сополимеры, содержащие до 5% II или III и до 7,5% I, при комнатной т-ре твердые; при содержании 7,5—12% алкилакрилата получаются гибкие полимеры. Прочность на разрыв и величина 100% модуля уменьшаются, а скорость изменения модуля с т-рой увеличивается по мере увеличения содержания акрилата в полимере. В случае III пластифицирующее действие боковых цепей, вследствие их кристаллизации, незначительно. Полимеры, содержащие 10—15% акрилата, растворимы во многих хлорированных р-рителях, а также в бензоле и тетрагидрофуране, причем наибольшей растворимостью обладает полимер, содержащий I. Полученные сополимеры устойчивы к действию 10%-ных р-ров NaOH и 30%-ной $H_2SO_4$. Ориентация сополимера увеличивает его прочность на разрыв (особенно в случае I) и уменьшает разрывное удлинение (наибольший эффект в случае III). Увеличение длины боковой цепи в полимере снижает его диэлектрич. константу и диэлектрич. потери. А. Праведников

34992. **Сополимеризация кремнийорганических мономеров. Живухин С. М., Соболевская Л. В.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 94—100

Для выяснения способности некоторых кремнийорганич. соединений к полимеризации и сополимеризации со стиролом, метилметакрилатом и винилацетатом снтезированы тетрааллоксисилан при взаимодействии $SiCl_4$ с абсолютированным аллиловым спиртом с последующей обработкой аллилалкоголятом Na, диметилаллил- и триметилаллилсиланы при р-ции хлористого или бромистого аллила с металлич. Mg в среде эфира и последующем взаимодействии с диметилдихлорсиланом или триметилхлорсиланом и диметилдиаллокси- и триметилаллоксисиланы при действии аллилалкоголята Na на диметилдихлор- или триметилхлорсилан. Полимеризация проводилась в запаянных ампулах с применением перекиси бензоила в качестве инициатора как для чистых в-в, так и смесей с различным соотношением мономеров. Сополимеры представляют собой твердые каучукоподобные или стеклообразные продукты, отличающиеся от чистых полимеров испытанных винильных производных растворимостью в различных р-рителях. Для пары мономеров диметилдиаллоксисилан + стирол проведены кинетич. опыты с определением по ходу полимеризации бромного числа, коэф. преломления, вязкости и др. Описаны механич. и электроизоляционные свойства тройного сополимера метилметакрилатакрилонитрилтетрааллоксисилан и сопоставлены с данными для полиметилметакрилата. Н. Мотовилова

34993. **Синтез смол из диглицидных эфиров и N,N′-замещенных диаминов. Сорокин М. Ф., Венкова Е. С.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 58—73

Изучена кинетика р-ций между фенилглицидным эфиром или диглицидным эфиром резорцина и некоторыми аминами и полиметилендиаминами. Р-ция в отсутствие р-рителя проходит легко при 40° и заметно ускоряется с повышением т-ры. В качестве р-рителей испытаны спирты, ацетон, диоксан и толуол. Путем измерения конц-ии глицидных эфиров во времени рассчитаны константы скорости р-ции. Р-ция бимолекулярная с температурным коэф., равным 2. Установлена зависимость между константами скорости р-ции и константами диссоциации амина. Спирты (независимо от их мол. веса) ускоряют р-цию; остальные изученные р-рители, особенно толуол, снижают ее скорость. Р-ция эфиров с первичными аминами протекает в 2 стадии с образованием сначала вторичного, а затем третичного основания, выходы которых зависят от соотношений компонентов. Диглицидный эфир имеет значительно бо́льшую реакционную способность, чем фенилглицидный эфир. Продукты р-ции были выделены в чистом виде и идентифицированы путем определения мол. веса, числа гидроксильных групп, содержания N и мол. рефракции. N,N′-дизамещенные диамины получены при взаимодействии фенилглицидного эфира с этилен- и гексаметилендиаминами в спирт. р-ре. В результате р-ции этих соединений с диглицидными эфирами образуются смолы со сравнительно низким мол. весом и низкой т-рой размягчения. Смолы растворимы в смесях некоторых р-рителей. Пленки на основе полученных смол отличаются хорошей эластичностью, твердостью, прочностью на удар, а также водо- и хим. стойкостью. Н. Мотовилова

34994. **Взаимодействие фенола с гексаметилентетрамином. Получение гексафенольных смол методом сплавления. Сообщение I. Каменский И. В., Цветков В. Н.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Менделеева, 1957, вып. 25, 86—93

Конденсация фенола (I) с гексаметилентетрамином (II) проводилась путем сплавления тщательно смешанных исходных компонентов. С целью установления действительных мол. соотношений исходных компонентов в образовавшейся смоле снят материальный баланс в условиях опыта, при котором реакционная смесь нагревалась в течение 140 мин. при 100°. При исходном мол. отношении I : II, равном 1 : 0,3, в конечном продукте это отношение составляло 1 : 0,3075; содержание N в непрореагировавшем II, в летучих адсорбированных продуктах и в составе смолы равно соответственно 15,86%, 19,72% и 64,4% от общего его кол-ва. Показано, что взаимодействие I и II при нормальном давлении протекает без образования конденсационной воды. Продолжительность р-ции резко снижается с повышением т-ры. Изучение кинетики р-ции производилось путем определения изменения кол-ва свободного фенола в продуктах р-ции. Описаны также опыты получения гексафенольных смол под давлением в среде $NH_3$ в условиях, затрудняющих удаление летучих побочных продуктов. В результате р-ции была получена смесь кристаллов и темной маловязкой жидкости. При нагревании до 120° и нормальном давлении смесь превращалась в темные твердые термореактивные смолы, содержащие азот. Непосредственное образование смол наблюдалось только при нагревании I + II под давл. 25 *атм* при 100° в течение 4,5 час. при последующем подъеме т-ры до 115°. При конденсации под давлением происходило образование небольшого кол-ва воды. Определено изменение содержания N в смолах в процессе их отверждения; конечное содержание N в резитах гексафенольных смол составляло 7—8%. Резиты смол, полученных при повышенном давлении, отличались повышенной водо- и щелочестойкостью от резитов смол, полученных при нормальном давлении. Н. Мотовилова

34995. **Синтез полиорганосилоксаноалюмоксанов и полиорганосилоксанотитаноксанов. Андрианов**

К. А., **Жданов А. А., Курашева Н. А., Дулова В. Г.**, Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 6, 1050—1052

Описаны процессы синтеза полимеров с цепями молекул следующей структуры: —AlR—O—AlR— [где $R = —OSi(C_2H_5)_3$] и —TiR′₂—O—TiR′₂— [где $R' = —OSi(CH_3)_3$]. В качестве исходных в-в использованы нонаэтилалюмокситрисилоксан (I) (т. пл. 159°) и додекаметилтитанокситетрасилоксан (II) (т. кип. 110°/10 *мм*). При нагревании I при 165—170° с продувкой влажным воздухом образуется полимер по схеме: $AlR_3 + H_2O \rightarrow R_2AlOH + (C_2H_5)_3SiO_4$; $2R_2AlOH \rightarrow$ $\rightarrow R—AlR—O—AlR—R + H_2O$. Вязкость этого полимера возрастает с увеличением времени нагревания. В качестве побочных продуктов выделены гексаэтилдисилоксан и триэтилсиланол. Вероятность разветвления молекулы полимера находится в зависимости от кол-ва взятой в р-цию воды, поэтому время начала структурирования полимера резко сокращается с увеличением кол-ва воды. II образует полимер при нагревании при 50° только в присутствии кислых катализаторов и при содержании воды более 1 моля на 1 моль II. В качестве побочных продуктов р-ции выделены гексаметилдисилоксан и триметилсиланол. Полученные полимеры растворимы в $C_6H_6$, толуоле, хлорбензоле и смесях указанных р-рителей со спиртами, образуют на поверхности металлов твердые пленки. Т. Макарова

**34996. Применение радиоактивных изотопов при исследовании лигнина. VI. Происхождение изогемипиновой кислоты. Фрёйденберг, Нидеркорн** (Anwendung radioaktiver Isotope bei der Erforschung des Liqnins. VI. Herkunft der Isohemipinsäure. Freudenberg Karl, Niedercorn François), Chem. Ber., 1956, **89**, № 9, 2168—2173 (нем.)

При действии щелочи, метилировании и окислении дегидрополимеризата (II) кониферилового спирта, полученного из кониферилового спирта (I) с β-$C^{14}H$-группой, образуется изогемипиновая к-та (III) с меченым карбоксилом. Меньшие кол-ва III образуются при метилировании I с помощью $CH_2N_2$ без предварительной щел. обработки после действия HCl на I, метилирования и окисления образуется неактивная метагемипиновая к-та (IV). II был синтезирован из ацетилванилина (V). 450 *мг* V, 185 *мг* $C^{14}H_2(COOH)_2$ (2·10⁷ *имп/ммоль/мин*), 2 *мл* $C_5H_5N$ и 2 капли $C_6H_5NH_2$ нагревали при 60° 8 час, добавили 2 *мл* конц. HCl и 8 *мл* воды. Получено 90% ацетилферуловой к-ты (VI). Из VI получен хлорангидрид (VII), выход 89%, т. пл. 147—149°. Растворили VII в смеси 5 *мл* $C_6H_6$ и 30 *мл* тетрагидрофурана (VIII) и восстанавливали 120 *мг* $LiAlH_4$ в 30 *мл* VIII до II, выход 81%, т. пл. 72°. К р-ру 150 *мг* активного II в 5 *л* воды добавили 7 *г* неактивного II, 1 *л* фосфатного буфера pH 7 и 5000 ед. (350 *мг* сухого в-ва) дегидразы шампиньонов и 5 дней при 15° пропускали $O_2$, I отцентрифугировали, 80%, уд. активность 402 000 *имп/ммоль/мин* (при эквивалентном весе I 188). Из 2 *г* I обработкой KOH, метилированием и окислением $KMnO_4$ (pH 7) получены 53 *мг* III, т. пл. 245°, уд. активность 385 000 *имп/ммоль/мин* и неактивная вератровая к-та; из 1,5 *г* I в ацетоне после 6-кратной обработки 25 *мл* эфирного р-ра $CH_2N_2$ и окислении выделено 0,9% III, уд. активность 382 000 *имп/ммоль/мин*. Кипячением 10 час. 2,5 *г* в 25 *мл* $CH_3OH$ с 3 *мл* конц. HCl, метилированием $(CH_3)_2SO_4$ и NaOH и окислением получено 21 *мг* IV, т. пл. 174°. При перегонке 500 *мг* I с 28%-ной $H_2SO_4$ образуется неактивный $CH_2O$. Результаты работы позволяют авторам сделать вывод о том, что структурные элементы I, являющиеся источником образования изогенитоновой к-ты, образованы за счет конденсации гваяциловых ядер в положении 5 с β-углеродными атомами боковых цепей II (тип дегидродикониферилового спирта). Часть этих структурных элементов имеет свободную фенольную группу, не связанную в фурановом кольце. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 27083. А. Юркевич

**34997. Изучение лигнина. XVII. Свойства некоторых 2′-оксидезоксибензоинов. Спетс** (Studies on lignin. XVII. Properties of some 2′-hydroxydesoxybenzoins. Spetz Ake), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 9, 1422—1426 (англ.)

При попытке получить в качестве модельного в-ва лигнина полуацеталь, имеющий строение 2-фенилкумаранол-2 (I), из кумаранона-2 (II) и бромистого фенилмагния (III) оказалось, что вместо I образуется смесь двух в-в: 3-(*о*-оксифенилацетил)-кумаранон-2 (IV) и 2′-оксидезоксибензоин (V). В-во IV образуется в результате сложноэфирной конденсации 2 молекул II под действием III, как основного катализатора, в качестве которого в другом опыте использован метал. лич. К. При восстановлении *о*-оксибензила (VI) Zn также получен V. Действие III на 3,5-диметилкумаранон-2 (VII) дает α,5′-диметил-2′-оксидезоксибензоин (VIII). Строение V и VIII подтверждено сходством УФ-спектров V, его метилового эфира, VIII и дезоксибензоина. При действии к-ты на V образуется 2-фенилкумарон (IX). Бисульфитная варка V также приводит к образованию IX, сульфокислоты при этом не образуется. Аналогично из VIII получили 3,5-диметил-2-фенилкумарон (X). По мнению автора, результаты, полученные в работе, позволяют отрицать возможность нахождения структуры I в лигнине. Из 10 *г* II и III (из 7,8 *г* $C_6H_5Br$) в 150 *мл* эфира после извлечения щелочью (при pH 9) 1,5 *г* V, т. пл. 110—120°, маточный р-р подкислили до pH 6—7 и получили 3,5 *г* IV, т. пл. 150—155°. Смесь 1,6 *г* VI в 100 *мл* спирта и 5 *г* Zn-пыли нагрели до кипения и добавили 5 *г* $NH_4Cl$ в 20 *мл* воды (кипячение 1 час). После удаления избытка Zn и р-рителя получено 0,9 *г* V. Из 0,5 *г* V в 5 *мл* 2 н. $H_2SO_4$ и 0,5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ получен метиловый эфир V, т. пл. 61,5—62°. Из 4,6 *г* II в 75 *мл* эфира, в присутствии 1,2 *г* порошкообразного K получили (6 час. кипячение) 2 *г* IV. Растворили и кипятили 0,5 *г* V в 2 *мл* $CH_3COOH$ с 2 каплями конц. HCl, получено 0,4 *г* IX, т. пл. 120,5—121°. VII был получен по схеме: 2-метокси-5-метилацетофенон (XI) → циангидрин XI (XII) → 2-метокси-5-метилфенилгидратроповая к-та (XIII) → VII. Из 82 *г* XI, 55 *г* KCN в 70 *мл* конц. HCl и 100 *мл* эфира получено 100 *г* XII, который без очистки вводили в дальнейшую р-цию. Из 100 *г* XII, 100 *г* $SnCl_2$ в смеси 100 *мл* $CH_3COOH$, 100 *мл* HCl и 10 *мл* конц. HJ получили (кипячение 5 час.) 18 *г* XII, 100 *г* $SnCl_2$ в смеси 100 *мл* $CH_3COOH$, 100 *мл* HCl XIII и 50 *г* $C_5H_5NHCl$ нагревали 2 часа при 180°, получено 12 *г* VII, т. пл. 39—39,5°. Из 4 *г* VII и III (из 3,1 *г* $C_6H_5Br$) в 160 *мл* эфира получили 1,5 *г* VIII, т. пл. 129,5—130°. Сообщение XVI, Svensk Papperstidn., 1952, **55**, 816. А. Юркевич

---

**См. также разделы** *Каучук натуральный* и *Синтетический. Резина* и *Синтетические полимеры. Пластмассы и реферат*ы: Материалы майского Пленума ЦК КПСС 31307, 31308. Физ. св-ва высокополимеров 31930, 31937. Кинетика и механизм: полимеризации 31421, 32352; поликонденсации 32351. Синтез высокомол. в-в 34056, 34073, 34079. Природ. высокомол. в-ва 11903Бх, 12404Бх

---

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

35 Заказ 376

---

C

## D



## E

## F



## G

## M

## Q



## R



## S

# УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

36

Total Kommanditgesellschaft Foerstner & Co. 33035
Udylite Research Corp. 33186
Udylite Corp. 33185
Unilever, Ltd 34077
Union Carbide and Carbon Corp. 33049, 33103, 33449
Universal Oil Products Co. 33126, 33443, 33448, 33459, 33888, 33889, 33909, 34071, 34493
USA the Secretary of Agriculture 33467, 34069, 34070, 34072, 34125, 34127
USA Secretary of Commerce 32306
USA Secretary of the Navy 32303, 32311
U. S. Rubber Co. 34540, 34543
U. S. A. the US Atomic Energy Commission 33047, 33048, 33050, 33051
Vereinigte Aluminium-Werke Akt. Ges. 33095
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt. Ges. 33429
Vergnes M. A. 32973
Vetrocoke Soc. Per. Azioni 33812
Victor Chemical Works 32969
Vosseler O. 34103
Wacker-Chemie G. m. b. H. 33425, 34598
Walther H. 33456
Wander A. Akt. Ges. 33596
Weber H., geb. Wolf. 33578
Weil W. M. 33098
Weissbach G. M., geb. Buhr, Hannelotte Bühner, geb. Weissbach, Hanswerner Weissbach, Jutta Olga Weissbach, Hannelotte Weissbach 34499
Williams S. D. 33816
Willig P. 34428
Wyandotte Chemicals Corp. 34079
Zakłady Koksochemiczne «Zaborze» 33815
Zellstoffabrik Waldhof 33570
Zentrales Projektierungsbüro für die Zellstoff-und Papierindustrie 34723

---

Авасима М. 33297
Асахи сэкимэн когё кабусики кайся 33261
Дайдан ходзин норин кагаку кэнкюсё 34736
Исигуро С. 33264
Итикава С., Ямамото 33184
Йокогама кико кабусики кайся 33183
Кагаку кэнкюсё кабусики кайся 33255—33257
Когё гидзюцуинтё 33210
Когё кагаку дзасси 33489
Канаи Й. 34003
Кондо И. 33178
Кубота Ц. 33127
Кувата Ц. 33209
Курасаки рэйён кабусики кайся 34789
Минагути Д. 33571
Мисима У. 34359
Масуфути С. 34361
Мицубиси касэй когё кабусики кайся 33466
Мицуи кагаку когё кабусики кайся 33109
Мацумото Г. 33721
Нагаи С. 33880
Накамура Н. 34737
Нихон тоцу кабусики кайся 34542
Нихон дэнки кабусики кайся 33181
Нихон дэнсин дэнва косн 33308
Нихон сидзаиу кабусики кайся 33568
Нихон сэмбай кося 34731
Нихон юси кабусики кайся 34732, 34740
Нисиго С. 34075
Йодзава сэкимэн сэмэнто кабусики кайся 33590
Ота М. 33477
Отаки С. 34356
Санко кабусики кайся 33475
Сёва дэнко кабусики кайся 33187
Синъэцу кагаку когё кабусики кайся 33092, 33098
Сумицоэ К. 34190
Сумитомо кагаку когё кабусики кайся 33464
Сэнно сэйрэн кэнкюсётё 33440
Табата Ц. 33895
Такахаси Т. 34432
Танэда якухин когё кабусики кайся 33487, 33548, 33563, 33567
Такэмото юси кабусики кайся 33416
Такэниси Т. 33473
Тамада Х. 34192
Танабэ сэйяку кабусики кайся 33460, 33471, 33472, 33478, 33480
Танака Х. 32881
Токио сибаура дэнки кабусики кайся 32120, 33183
Томияма кагаку когё кабусики кайся 33474
Тюо сэнъи кабусики кайся 34803
Фудзимура К. 32884
Фудзисава С. 34362
Фудзисава якухин когё кабусики кайся 33566
Хитати сэйсакусё кабусики кайся 34738
Ходогая кагаку когё кабусики кайся 33450
Хоккайдо но кабусики кайся 33057
Хориш С. 34741
Хориэ Т. 33268

---

Технический редактор *С. А. Липпак*

Подписано к печати 24/V 1958 г. Тираж 4225 (в т. ч. 760 отд. отт.). Формат бумаги $84 \times 108^{1}/_{16}$. Зак. 376
Печ. л. 56,99 Бум. л. $47^{1}/_{4}$. Уч.-изд. л. 105,2

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 31 р. 50 к.

7372